This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Google

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

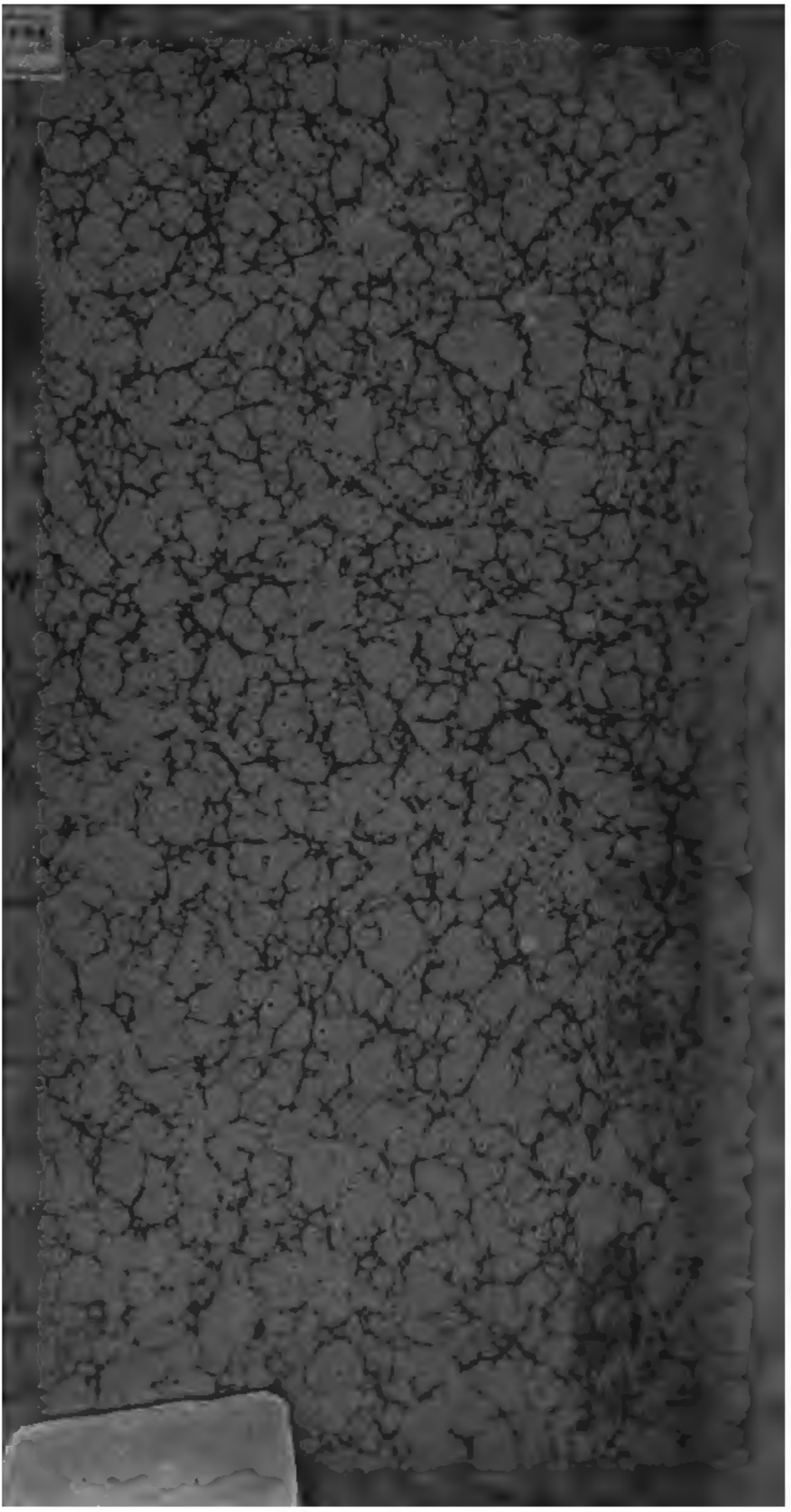
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse http://books.google.com



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Clichy. — Imp. Paul DUPONT, rue du Bac-d'Asnières, 12.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE, P.-P. DEHÉRAIN,
CH. FRIEDEL, CH. GIRARD, A. HENNINGER,
F. LE BLANC, A. PABST, A. RICHE, G. SALET, P. SCHUTZENBERGER,
E. WILLM, A. WURTZ.

Secrétaire de la Rédaction : M. E. WILLM.

ANNÉE 1877

1er SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XXVII.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard St-Germain, en face de l'École de Médecine

LIBRARY OF THE
LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY
a. 39002
MAR 5 1900

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 1er DÉCEMBRE 1876.

Présidence de M. Gautier.

La Société reçoit les imprimés suivants :

1° *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, n° 5, septembre et octobre 1876.

2° *Moniteur industriel belge*, vol. III, n° 32, du 10 novembre 1876.

3° *Sull' azione reciproca del joduro di potassio e del sulfato di piombo*, nel prof. G. Campani.

4° *Verhandlungen der naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg*, neue Folge, I Band, 4 Heft, Heidelberg, 1876.

5° M. F. Le Blanc adresse deux rapports à la Société :

Rapport fait à la Société d'encouragement sur un nouvel appareil de condensation mécanique des matières liquéfiables, tenues en suspension dans les gaz ou vapeurs, par MM. Eugène Peligot et Paul Audouin ;

Rapport sur un tube spectro-électrique ou fulgurateur présenté par MM. B. Delachanal et Mermet.

Sont nommés membres résidants :

M. Léger, interne en pharmacie à l'hôpital de la Charité,

M. Marsault, interne en pharmacie à l'hôpital de la Charité,

M. Saint-Martin, interne en pharmacie à l'hôpital de la Charité.

M. Haller, chef des travaux chimiques à l'École de pharmacie de Nancy, est nommé membre non résidant.

M. Fordos expose quelques modifications qu'il a apportées à son procédé de recherches de la fuchsine dans les vins.

M. Yvon rappelle un procédé d'analyse des vins fuchsinés qu'il a indiqué et qui consiste à enlever la fuchsine au vin par le charbon, à laver et à traiter le charbon chargé de fuchsine par l'alcool à 90°. Ce procédé permet d'opérer sur des quantités de vin aussi grandes que l'on veut, tandis que les autres procédés ne permettent de prendre que de petites quantités de vin.

M. Le Président donne lecture du rapport de la commission nommée le 17 juillet 1876, pour la révision du règlement de la Société chimique de Paris.

Cette commission a décidé à l'unanimité de se borner à la révision du règlement administratif de la Société, sans toucher à ses statuts.

A propos de l'article 5 du règlement actuel, M. Gautier a proposé de faire imprimer chaque année, sur la couverture du premier numéro du Bulletin de janvier, les jours et heures des séances de la Société. La commission décide que M. le Président fera part de ce désir à l'éditeur du Bulletin de la Société, M. Masson.

A l'article 16, la commission vote comme article additionnel, qui deviendrait l'article 17 du nouveau règlement, le paragraphe suivant :

« L'insertion au Bulletin de la Société chimique d'un mémoire « ou d'une note présentée à la Société, ne pourra être refusée « qu'après réunion spéciale et vote du bureau de la Société, « auquel s'adjoindront avec voix délibérative, les membres de la « commission d'impression prévue en l'article 24 du règlement « actuel. »

A l'article 42, M. le Président fait observer que d'après cet article le conseil désigne *annuellement* les membres qui, adjoints aux deux secrétaires, complètent la commission d'impression, tandis que d'après l'article 43 les membres de cette commission d'impression sont nommés pour trois ans. M. le Président propose de supprimer le premier alinéa de l'article 43 et de le remplacer par celui-ci : « les membres élus de la commission d'impression sont rééligibles. »

Cette nouvelle rédaction du premier alinéa de l'article 43 est adoptée par la commission.

A propos de l'article 50, la commission propose, suivant le vœu déjà exprimé par le conseil de la Société dans sa séance du 3 juin 1876, de remplacer les mots : « la cotisation annuelle est de 20 francs » par ceux-ci : « la cotisation annuelle est de 25 francs. » Cette proposition est adoptée par la commission.

A l'article 49, on décide de remplacer les mots : « les nouveaux membres doivent » par ceux-ci : « les nouveaux membres résidants doivent. »

A l'article 61, la commission décide de remplacer les mots : « qui sera composée de quatre membres du conseil et de trois membres pris en dehors » par ceux-ci : « qui sera composée de cinq membres du conseil et de quatre membres pris en dehors.

Après la lecture de ce rapport, chacune des modifications proposées par la commission est discutée et adoptée par la Société.

Il est ajouté sous forme d'amendements présentés par divers membres, et votés par la Société, les trois paragraphes suivants à l'article 17 nouveau :

§ 2. La réunion du comité de rédaction ne pourra prendre de décision valable que si les membres présents à la séance sont au nombre de sept.

§ 3. Au cas où ce nombre ne serait pas atteint dans la première séance, la décision serait prise, dans une séance postérieure, à la majorité absolue des voix des membres présents.

§ 4. En cas de partage des voix, l'insertion du mémoire aura lieu au Bulletin.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur un moyen d'obtenir facilement l'acide glycolique; par le Dr Constantin Z. CROMMYDIS.

L'action de l'hydrogène naissant paraît susceptible de transformer un grand nombre de corps et spécialement d'acides organiques en composés nouveaux relativement plus riches en

hydrogène. Cette action a été tentée jusqu'ici en faisant réagir le zinc, le fer, le sodium sur un mélange d'acide minéral et de l'acide à hydrogéner. J'ai pensé que le même résultat pourrait être facilement et dans bien des cas avantageusement obtenu, en faisant réagir le métal sur l'acide organique lui-même, de façon à ne mettre en présence aucun autre corps étranger. J'ai commencé ces recherches avec l'acide oxalique. On sait que Schultze l'a transformé par le zinc et l'acide sulfurique en un mélange d'acides glycolique et glyoxylique. Je suis, à mon tour, parvenu avec le zinc et l'acide oxalique seul, dissous dans l'eau, à obtenir de notables quantités d'acide glycolique à peine mêlé d'une trace d'acide glyoxylique.

L'acide oxalique, dissous dans l'eau et additionné de copeaux de zinc, est chauffé au bain-marie dans un ballon, pendant huit jours. Sans attendre la cessation de dégagement de l'hydrogène, j'ai filtré. Le liquide a été traité par un lait de chaux. Filtrant de nouveau et saturant l'excès de chaux par l'acide oxalique, puis filtrant encore une fois, j'ai fait bouillir quelques heures pour détruire le glyoxylate, filtré de nouveau et évaporé jusqu'à formation d'une pellicule (1). Par le refroidissement, j'ai obtenu une substance cristallisée en mamelons, blanche, molle comme de la cire, qui, séchée entre des doubles de papier, présente une certaine ressemblance avec l'asbeste.

Le sel s'effleurit dans l'air ordinaire et dans l'air sec. On sait que les divers auteurs ont varié sur le nombre des molécules d'eau du glycolate de chaux. Pour éviter la perte d'eau par efflorescence, j'ai comprimé à une forte presse une petite quantité de ce sel entre des doubles de papier joseph, et l'ai laissé dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau pendant 24 heures. Au bout de ce temps, j'ai dosé l'eau. Le sel m'a donné dans ces conditions 32,10 et 32,38 $^0/_0$ d'eau répondant à 5 molécules (théorie 32,10). Dans l'air ordinaire, le sel séché comme il vient d'être dit perd encore 3 $^0/_0$ d'eau en s'effleurissant, quantité qui répond à 4 molécules ; ce chiffre concorde avec celui qu'a trouvé M. Fittig (2). Dans l'air sec, la perte d'eau s'élève jusqu'à 13,96 $^0/_0$. Dans le vide sec et au bout d'un mois, il a perdu la

(1) Le glyoxylate était en si minime proportion, que la solution des deux sels ne s'est pas troublée par l'ébullition.

(2) *Journal für praktische chemie* (2) t. x, p. 271 et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 114.

totalité de son eau de cristallisation; cette perte totale a lieu aussi à 100°.

Le sel se décompose vers 225°. Il se réduit avant le rouge en une masse spongieuse, très-légère, formée de carbonate de calcium.

Par double décomposition avec le sulfate ou directement par l'action du carbonate de cuivre sur l'acide, on obtient un sel d'un vert clair dont je n'ai pas pu déterminer la forme cristalline.

En isolant l'acide du glycolate de chaux par l'acide oxalique titré et traitant par le carbonate de zinc, j'ai obtenu un sel en croûtes cristallines solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, ayant tous les caractères connus du *glycolate de zinc*.

L'acide isolé est difficilement cristallisable; cependant il suffit de traces de sel non décomposé pour déterminer sa cristallisation qui n'est pas nette, mais qui se maintient à l'air libre sans tomber en déliquescence. J'ai constaté l'identité de ses propriétés avec celles de l'acide glycolique ordinaire.

L'analyse élémentaire du sel de calcium séché à 100° m'a donné les chiffres suivants :

1° Mat. 0,1645; CO^2, 0,1485; H^2O, 0,052; Ca, 0,050.
2° Mat. 0,1680; CO^2, 0,1467; H^2O, 0,0545; Ca, 0,0518.

	En centièmes		
	I.	II.	$(C^2H^3O^3)^2Ca''$
Carbone.....	24,55	24,39	25,26
Hydrogène.....	3,46	3,57	3,15
Calcium.....	21,82	22,02	21,05
Oxygène.....	50,17	50,02	50,54

Des deux analyses qui précèdent, ainsi que des caractères physiques et chimiques signalés plus haut, il ressort que le produit de mon opération était du *glycolate de calcium*

$$(C^2H^3O^3)^2Ca''+5H^2O \text{ et } (C^2H^3O^3)^2Ca''+4H^2O$$

lorsqu'il a été exposé à l'air.

Le procédé d'hydrogénation que j'ai suivi présenterait peut-être certains avantages. Il peut s'appliquer à un grand nombre d'acides tels que les acides malique, tartrique, acétoniques, etc.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Gautier, à la faculté de médecine de Paris.

Sur le dosage du phosphore et de l'arsenic par le molybdate d'ammoniaque; par MM. CHAMPION et PELLET.

Il résulte des recherches de M. Boussingault, que l'approximation fournie par la pesée directe du phosphomolybdate est supérieure à celle qu'on obtient en redissolvant le précipité et en dosant le phosphore sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien; l'erreur commise est d'autant plus appréciable, que les matières soumises à l'analyse renferment moins de phosphore. D'après M. Boussingault, le phosphomolybdate renferme 3,73 $^0/_0$ d'acide phosphorique ou (1,63) de phosphore, et la différence entre ce chiffre et celui indiqué par Lepowitz

$$(3{,}607\ PO^5 = 1{,}57\ P)$$

peut être négligée, dans la plupart des cas.

Nous avons constaté que la concentration des liqueurs exerce une grande influence sur le temps nécessaire à la précipitation, et que cette opération peut être faite très-rapidement en observant les précautions suivantes :

Dissoudre 100 grammes d'acide molybdique dans l'ammoniaque (environ 150^{cc} ammoniaque ordinaire, et eau 80^{cc}).

Verser goutte à goutte dans 500^{cc} d'acide azotique pur et 300^{cc} d'eau. Agiter, laisser déposer et filtrer s'il est nécessaire. Introduire dans une capsule un volume de la solution de molybdate, tel que le poids de l'acide molybdique représente environ 50 fois le poids supposé d'acide phosphorique, ajouter de l'ammoniaque pour rendre le liquide alcalin; concentrer le plus possible la liqueur contenant l'acide phosphorique, et mélanger les deux solutions; élever la température à 70-80° et verser rapidement un excès d'acide azotique jusqu'à coloration jaune; agiter vivement pour aider à la formation du précipité. Filtrer de suite sur deux filtres tarés, laver; dessiccation à 100-110°. La liqueur filtrée doit être incolore. Si elle est douée d'une couleur jaune, on en conclut que la précipitation est incomplète. Dans ce cas, verser de l'ammoniaque sur le filtre pour redissoudre le précipité; évaporer et aciduler par l'acide azotique, etc.

Le même procédé s'applique avec succès au dosage de l'arsenic. Dans les conditions ci-dessus nous avons reconnu que 100 grammes du précipité d'arsénio-molybdate d'ammoniaque

contenaient en moyenne 5, 1 d'acide arsénique ou 3, 3 d'arsenic.

Du mouillage des vins et de ses signes. — Influence des plâtrage, collage, vinage, etc., sur le poids de l'extrait sec; par **Arm. GAUTIER.**

Le *mouillage* ou addition d'eau a toujours été la fraude principale à laquelle on a soumis les vins. La pratique si générale aujourd'hui qui consiste à les colorer artificiellement n'a pour ainsi dire d'autre but que de les étendre d'eau proportionnellement à l'intensité de la teinte qui leur a été frauduleusement communiquée.

En général l'addition d'eau, lorsqu'elle a été habilement faite, à des vins déjà vinés ou naturellement riches en alcool, est difficile à démontrer. Le plus souvent l'expert se fonde pour affirmer le mouillage sur le faible poids de l'extrait sec et de la glycérine, le vinage ayant toujours pu relever la proportion d'alcool. Ces diverses données sont fort utiles, mais elles n'ont pour la conclusion de valeur réelle que si l'on évite de graves causes d'erreur que nous allons successivement signaler.

Détermination du poids de l'extrait sec.— Cette détermination est, dans l'analyse d'un vin, la plus importante et la plus délicate à obtenir et à discuter. Malheureusement la méthode qui sert habituellement à prendre le poids de l'extrait sec ne saurait inspirer confiance. En général on dessèche au bain-marie, puis dans l'étuve de Gay-Lussac, 10 à 20 centimètres cubes du vin suspect dans une capsule tarée, et jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. La différence du poids de la capsule avant et après l'expérience donne le poids de l'extrait sec. Cette méthode est on ne peut plus défectueuse. Durant toute la dessiccation, les éthers peu volatils et la glycérine sont entraînés par la vapeur d'eau, tandis que les matières azotées, colorantes, tanniques, etc., s'altèrent profondément. La matière extractive diminue ainsi de poids et d'autant plus que le temps de la dessiccation a été plus long. Aussi MM. Balard, Wurtz et Pasteur ont-ils conseillé la précaution d'évaporer le vin en présence de la moitié de son poids de sulfate de potasse qui joue le rôle de corps diviseur, hâte l'évaporation et permet d'obtenir des poids d'extraits toujours plus élevés que par l'évaporation directe.

Le reproche le plus grave à faire à cette méthode, c'est que le

poids des extraits secs ainsi obtenus varie presque indéfiniment, de telle façon qu'on peut, à volonté, toujours ramener le poids de l'extrait à un chiffre minimum. J'ai fait de nombreuses expériences à cet égard. J'agissais sur 10 à 20 grammes de vin que je desséchais au bain-marie dans une capsule de platine en présence de 1 à 2 grammes d'amiante ou de ponce en grains, c'est-à-dire dans les meilleures conditions de dessiccation rapide possibles (1). A partir de la huitième heure le poids de l'extraitne varie plus que lentement, mais en prolongeant l'expérience, l'extrait continue à diminuer de poids presque indéfiniment. Voici quelques-uns des nombres que nous avons obtenus ; ils sont tous rapportés à 1 litre de vin.

POIDS DE L'EXTRAIT DESSÉCHÉ AU BAIN-MARIE.

	APRÈS 5 heures	APRÈS 8 heures	APRÈS 9 h. 30.	APRÈS 15 hres	APRÈS 28 hres
Vin plâtré de l'Hérault.....	21,36	20,68	»	»	18,48
Vin rouge du Cher (non plâtré)... ...	18,60	18,04	»	»	16,08
Vin rouge du Roussillon (plâtré).....	27,84	26,84	»	»	24,12
Vin de coupage de ces trois vins.....	20,72	20,04	»	»	17,72
Vin de Lézignan de 26 mois (plâtré).....	23,92	21,46	19,69	»	»
Vin de Lézignan de 2 mois id.	24,88	23,21	21,51	19,63	»
Vin de Bordeaux de 10 ans.....	22,21	20,93	19,74	18,40	»

Ces extraits continuaient encore à perdre de leur poids après la vingt-huitième heure. M. Magnier de la Source est arrivé à des résultats semblables en se servant de l'étuve de Gay-Lussac (2).

On ne saurait être étonné de ces faits. Dans son important mémoire *sur les fermentations* (3), M. Pasteur avait déjà observé à propos du dosage de la glycérine et de l'acide succinique qu'on perdait en desséchant à 100° de notables proportions de ces substances, et qu'on devait, après avoir très-lentement concentré le vin aux deux tiers, évaporer dans le vide. Je ne puis concevoir pourquoi l'on n'a pas tenu plutôt compte de cette grave cause d'erreur, de l'évaporation lente de la glycérine et des éthers, signalée depuis 16 ans.

Toutefois avant de recourir à la dessiccation et à la prise de poids de l'extrait dans le vide, il était bon de s'assurer si cette méthode donnait des poids à peu près invariables lorsqu'on faisait

(1) On peut aussi prendre 1 gramme silice précipitée, lavée et séchée.
(2) Voir *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 488.
(3) *Ann. chim. phys.*, 3e série, t. LVIII, p. 334.

notablement varier les conditions expérimentales. J'ai opéré pour ma part sur des vins blancs très-doux laissant jusqu'à 99 grammes d'extrait sec et sur des vins rouges secs donnant seulement 15 grammes de résidu, sur des vins plâtrés et non plâtrés, sur des crus très-dissemblables (*Bordeaux*, *Midi blanc et rouge*, *Bergerac nouveau*), enfin sur des vins d'âge variant de 2 mois à 10 ans. Dans ces conditions si variées et si dissemblables, j'ai toujours obtenu, dans le vide sec et après un certain nombre de jours, un poids d'extrait devenant à peu près constant.

Voici d'ailleurs comment j'opère. Dans un verre de pendule, recouvert d'un verre rodé semblable, je pèse, au demi-milligramme, 5 centimètres cubes de vin. Celui-ci est mis ensuite à dessécher dans le vide durant 2 jours en présence d'acide sulfurique seul, puis les 2 jours suivants en présence d'acide sulfurique et phosphorique anhydre, ce dernier étant sur un plan inférieur et séparé par une toile métallique. Par une température ambiante de 25 à 32°, l'échantillon ne perd plus sensiblement de poids au bout de 96 heures. De 14 à 16°, il faut au contraire attendre 7 à 8 jours, mais la perte est devenue minime à partir du cinquième jour. C'est ce qu'indiquent les nombres du tableau suivant. Ils se rapportent tous à un litre :

POIDS DU RÉSIDU SEC DES VINS A 100° ET DANS LE VIDE.

	APRÈS 8 heures à 100.	APRÈS 3 jours, vide sec.	APRÈS 6 jours, vide sec.	APRÈS 8 jours, vide sec.	APRÈS 13 jours, vide sec.	RAPPORT DU POIDS à 100 au poids dans le vide
Température = 26 à 32°						
I. Vin de l'Hérault de 8 mois (plâtré).....	20,68	»	27,0	»	»	0,766
II Vin de Narbonne, 16 mois (plâtré)....	23,5	»	30,5	»	»	0,771
III. Vin de Roussillon, 8 mois (plâtré)....	26,85	»	34,2	»	»	0,784
IV. Vin du Cher (non plâtré).....	18,04	»	23,8	»	»	0,759
V. Vin de Lézignan, 16 mois (carignane; plâtré,.....	23,0	29,7	29,2	»	»	0,785
Température = 13 à 16°						
VI. Même vin, âgé de 26 mois.....	21,46	«	28,7	27,5	27,2	0,778
VII. Vin de Narbonne (carignane de 2 mois; plâtré).....	21,51	»	28,1	27,21	27,18	0,789
VIII. Vin de Bordeaux de 10 ans.....	19,74	»	25,78	24,26	23,78	0,812
IX. Vin blanc doux de Bergerac, 2 mois..	83,60	»	102,4	99,8	99,2	0,817

Les extraits I, II, III, IV, V, pris durant l'été, n'ont plus varié, ou que très-faiblement varié de poids après les 96 premières

heures. Au contraire, pour les essais suivants, faits durant le mois de novembre, il a fallu attendre 8 jours pour avoir des poids à peu près constants.

Ce procédé de dosage de l'extrait donne donc des poids sensiblement invariables et que l'on peut affirmer n'être pas entachés d'une erreur de plus de 0gr5 par litre.

Le poids de l'extrait ainsi obtenu est toujours supérieur à celui qui reste à 100°. Il ne peut en être différemment, puisque les éthers succiniques, tartriques, etc., et la glycérine ne sont plus dans le vide, sensiblement entraînés par la vapeur d'eau ; que le résidu ne s'altère plus, etc. Dans les 14 expériences que nous avons faites pour savoir dans quels rapports étaient les poids d'extraits pris par les deux méthodes, nous avons trouvé pour les vins rouges de 6 à 18 mois, que l'on a le plus souvent à analyser, qu'en représentant par 1 le poids de l'extrait dans le vide sec, celui à 100° varie seulement entre les chiffres 0,785 et 0,759. En moyenne, en multipliant le poids de l'extrait sec, pris dans le vide, par le nombre 0,775, on aura si on le désire le poids qu'aurait laissé ce vin desséché à 100° dans les meilleures conditions (1).

Cette méthode ne permet, il est vrai, d'obtenir le poids de l'extrait sec qu'au bout de 96 heures au moins, mais on remarquera qu'on peut sous la même cloche pneumatique faire à la fois 5 à 6 dessiccations d'extrait sec, sans s'en occuper davantage, et déterminer dans le même temps les autres données expérimentales des analyses que l'on exécute.

Pris à 100° ou dans le vide, le poids de l'extrait sec varie autour de la normale, suivant que le vin a été plâtré, viné, collé, conservé ; et l'expert doit tenir compte de l'influence de ces diverses conditions, s'il veut pouvoir affirmer avec toute autorité qu'il y a eu ou non mouillage. Nous allons voir quelles sont ces variations,

Influence du plâtrage sur le poids de l'extrait. — Les vins du

(1) Les vins très-vieux ou très-sucrés donnent des rapports un peu différents entre le produit de l'extrait dans le vide et à 100, comme on le voit dans le tableau ci-dessus (nos VIII et IX). Mais ce travail a surtout trait aux vins de table que l'on consomme en général en France, et qui forment les 8 neuvièmes de la totalité des vins récoltés ou sujets aux transactions commerciales. Les transactions qui s'opèrent sur ces vins se sont, en France, élevées dans ces 5 dernières années au prix annuel moyen de onze cent millions.

midi de la France, d'Espagne, d'Italie, subissent le plâtrage avant fermentation, et cette pratique augmente le poids de leur extrait de 3gr à 3gr,8 par litre. En effet le plâtrage substitue à deux molécules de crème de tartre $2(C^4H^4O^6)KH$ une molécule d'acide tartrique, et une de sulfate de potasse ; mais il a pour effet d'enlever à la pulpe et à l'enveloppe durant la fermentation (comme l'a fait voir M. Chancel), à peu près deux fois autant de crème de tartre que ce que contenait le jus primitif. Le plâtrage introduit donc par litre environ 6gr,2 de sulfate de potasse et d'acide tartrique et 0,25 de plâtre à la place de 2gr,5 de la crème de tartre primitive, soit par litre un excédant de 6,95 de résidu fixe. Nous avons trouvé, d'après de nombreuses expériences que nous ne pouvons toutes donner ici, 18 à 20gr d'extrait à 100° pour les vins du Midi non plâtrés, 21,5 à 23gr,8 pour les mêmes vins plâtrés, différence expérimentale 3,5 à 3gr,8 au lieu de 3gr,95 que prévoit la théorie.

Je donne ici quelques-unes des analyses des vins plâtrés et non plâtrés que j'ai faites en grande partie pour m'assurer de l'influence générale du plâtrage sur le poids de l'extrait sec. Tous les nombres sont exprimés en grammes et rapportés à 1 litre.

(A) — ANALYSES DE VINS NON PLATRÉS.

NATURE DES VINS.	ALCOOL (1).	EXTRAIT SEC à 100°.	GLYCÉRINE.	CRÈME de tartre.	PRODUIT de l'incinération.	DENSITÉ à 15°.
Vins de Narbonne non plâtrés (moyenne de 7 analyses), vins de 5 à 17 mois.....	87,5	18,9	«	»	»	«
Beaux vins rouges de l'Hérault, bonne année (moyenne de 4 analyses), vins de 6 à 18 mois.....	85	19	6,5 à 7,5 (2)	1,5 à 5	1,75 à 3,5	0,993 à 0,999
Bordeaux (côte Bassens 1870), vin de 5 ans bonne année.....	86,6	22,21	»	»	2,09	0,994
Beaujolais Fleury (1870), vin de 5 ans bonne année.....	83,4	19,62	»	»	2,11	0,994
Beaujolais ordinaire 1872, vin de 3 ans...	87,4	20,71	»	»	2,17	0,994
Petit vin du Cher 1875, vin de 8 mois....	73,9	18,74	»	»	1,72	0,996
Autre petit vin du Cher, même année, même âge.....	61,9	15,62	»	»	1,99	0,996
Vin d'Orléans de 8 mois, 1875.....	53,3	17,92	»	»	1,77	0,998
Vin d'Augy (très-petit bourgogne 1875), vin de 8 mois.....	50,9	17,24	»	«	1,84	0,999
Vin blanc d'entre-deux mers, Bordeaux 1874, vin de 20 mois.....	73,1	16,80	»	»	3,61	0,994

(1) Il suffit de multiplier le poids de l'alcool par litre, exprimé dans ce tableau par 0,1258 pour avoir son vol. pour 100 p. de vin, c'est à dire son titre centésimal.
(2) Nombres dus à M. Chancel.

(*B*) — ANALYSES DE VINS PLATRÉS

NATURE DES VINS.	ALCOOL en poids.	EXTRAIT SEC à 100°	PRODUIT de l'incinération.	DENSITÉ A 15°.
Vin rouge de carignane de Lézignan (Aude) âgé de 10 mois	85,8	25,08	»	»
Autre de même origine et de même âge	82,6	25,16	»	»
Vin d'Olouzac (Hérault) même origine, même âge	83,4	26,72	»	»
Vin de Villeveyrac (Hérault) en partie Aramon en partie carignane	85,0	21,62	4,05	0,999
Vin de Portugal très-foncé (Tinto 1875) vin de 8 mois	108,1	27,46	2,59	0,994

En général, les cendres varient dans ces vins entre 2gr 5 et 5 grammes par litre.

J'ai rencontré des vins plâtrés ne laissant que 18 et 19gr d'extrait sec par litre, mais l'origine de ces vins ne me permet pas d'affirmer qu'ils n'avaient pas été déjà mouillés.

D'après mes expériences, j'ai trouvé pour moyenne des vins du Midi non plâtrés que j'ai analysés 19,3 d'extrait sec, pour les vins plâtrés 22,9, à 100° et par litre. Différence 3,6 qui vérifie assez bien la théorie donnée ci-dessus.

Influence des collages sur le poids de l'extrait sec. — Les collages à la gélatine que l'on emploie généralement pour la clarification des vins rouges usuels s'effectuent avec 15 à 20 par hectolitre. On colle aussi avec 2 ou 3 blancs d'œufs battus avec un verre d'eau et 25gr de sel marin pour 100 litres. Tous nos collages ont été faits d'après les méthodes commerciales, et en agissant à la fois sur une pièce de vin. Nous lui faisions subir successivement de 1 à 4 collages, et nous prenions le poids de l'extrait sec soit après chaque collage, soit après les quatre collages successifs. Nous nous sommes ainsi assuré que tout en diminuant à chaque collage, le poids de l'extrait sec ne perdait pas proportionnellement à leur nombre. La colle précipite en effet tout spécialement le tannin : sa quantité diminue donc peu à peu, et l'influence de chaque collage devient moins puissante.

Le tableau suivant résume nos expériences à cet égard.

[redacted]

TABLAU RELATIF A L'INFLUENCE DES COLLAGES
POIDS DE L'EXTRAIT SEC, LE DEGRÉ ALCOOLIQUE ET LA COLORATION DES VINS.

DES VINS.	DEGRÉ centésimal.	DEGRÉ CENTES. après l'ensemble des collages.	EXTRAIT sec initial.	EXTRAIT SEC après 1 collage.	EXTRAIT SE après 2 collages.	EXTRAIT SEC. après 3 collages	EXTRAIT SEC après 4 collages.	PERTE moyenne d'extrait par collage	PERTE DE coloration après l'ensemble des collages.
n rouge de ait ; récolte vin de 2 ans.	»	»	23,56	23,28	»	»	»	0,3	20 %
n rouge de llon ; Rive- de 3 mois.	15,0	14,9	28,24	27,92	»	»	»	0,36	18 %
oupage de la mation pa- ie (Hérault, llon, Cher) e 3 mois...	11,5	11,1	»	20,76	20,44	20,24	20,08	0,23	48 %
oupage (2 p ane, 1 p. même âge	12,8	12,4	22,44	»	»	»	21,24	0,4	50 %
oupage (2 p. it, 1 p. vins ntre).....	11,1	10,9	18,28	»	»	16,84	»	0,5	55 %
oupage (2 p. ucentre, 1 p. ion).....	10,2	10,1	16,98	16,82	»	»	»	»	22 %

eut ainsi résumer l'influence des collages :

es collages effectués sur les vins rouges font diminuer le e l'extrait sec. Chaque collage agit de moins en moins ; ois opérations successives, le poids de l'extrait sec dimi- moyenne 0gr,35 par collage. Cette perte d'extrait par litre ar collage de 0gr,16 (pour les petits vins) á 0gr,5 ou même pour les vins laissant 22 à 28 grammes d'extrait sec).

a perte de coloration d'un vin collé est du 5ème environ de ration de la liqueur soumise au collage.

ı diminution du titre alcoolique est de 1/10e de degré cen- au *maximum* par chaque collage.

es causes de variations du poids de l'extrait sec.— Le *vinage* s, autorisé par la loi jusqu'à 15°, diminue le poids de l'ex- c, non-seulement parce qu'il contribue à étendre propor- ement le volume du vin viné, mais encore parce qu'il pré- au bout de quelque temps, une certaine quantité de sub- primitivement dissoutes et spécialement de crème de Je n'ai pu toutefois faire d'expériences très-suivies à cet Un petit vin laissant de 15 à 18 gr. d'extrait par litre viné

de 6° centésimaux (porté de 9° à 15°) perd par litre, du fait de cette addition d'alcool, 1gr 5 environ d'extrait.

Le *muttage*, c'est-à-dire l'arrêt de la fermentation au moyen de l'acide sulfureux, de l'alcool, et depuis quelque temps de l'acide salicylique, conserve aux vins une certaine proportion de glucose qui augmente très-notablement le poids de l'extrait. Dans un vin doux, l'expert devra donc toujours doser le glucose et déduire son poids de celui de l'extrait sec (1).

Enfin les vins en fûts de 250 à 500 litres, conservés dans des caves ou magasins moyennement humides, de 12° à 20°, se concentrent et diminuent en un an du 12e au 20e de leur volume. En admettant le chiffre de $^1/_{16}$ comme terme moyen, on voit que le poids de l'extrait sec augmentera dans ces vins, *du fait de cette cause spéciale, du seizième du poids qu'il aurait eu à la même époque s'il n'y avait point eu d'évaporation.* C'est donc d'environ 1 gramme à 1gr,5, que le poids de l'extrait sec s' augmente en un an par la conservation du vin en fûts. En même temps et dans ces conditions le titre alcoolique centésimal s'abaisse de 0°,5 environ par année.

Considérations qui permettent de conclure qu'un vin a été additionné d'eau. — L'expert chargé de résoudre la délicate question de savoir si un vin a été ou non additionné d'eau, devra d'abord déterminer par la méthode ci-dessus exposée le poids de l'extrait du vin suspect en même temps que le poids des résidus secs laissés par les vins analogues de même cépage, de même année et de même origine. Si le vin soupçonné d'addition d'eau était un vin de coupage, on devra, autant que possible, doser comparativement l'extrait sec laissé par un ou plusieurs échantillons provenant du mélange en mêmes proportions de vins analogues, ayant subi les mêmes manipulations que le vin suspect (vinages, collages, plâtrages, etc.). Enfin si l'on n'a pas de renseignements suffisants sur le vin incriminé, on devra comparer le résultat de son analyse aux moyennes des vins semblables de l'année, et dans ce dernier cas, plus encore que dans les cas précédents, on devra se demander si le vin soupçonné de mouillage a été plusieurs fois collé, ce qu'on déterminera par la perte de tannin, s'il a été

(1) Le dosage de sucre dans l'extrait des vins par le réactif cupropotassique donne toujours des indications très-fautives et beaucoup trop élevées, même après l'emploi du sous-acétate plombique. On doit précipiter par ce réactif et doser le sucre, dans la liqueur, au saccharimètre.

muté (sucre), longtemps conservé en fûts, et surtout s'il a été plâtré ou mélangé d'une certaine proportion de vins plâtrés. Cette dernière détermination, très-importante au point de vue de la fixation du poids normal de l'extrait sec, sera toujours facile. Un vin plâtré qui n'a pas été coupé de vins non plâtrés donne toujours un précipité direct et immédiat par le chlorure de baryum acidulé, et le produit de l'incinération est neutre. Un vin non plâtré, coupé de vins plâtrés, donne aussi un précipité plus faible, mais à peu près immédiat par le chlorure barytique acide, tandis que ses cendres sont alcalines proportionnellement à la quantité de vins non plâtrés qui est entrée dans le mélange (1).

Admettons maintenant qu'après avoir tenu compte des variations normales de l'extrait dues aux diverses conditions dans lesquelles le vin suspect a été fabriqué, conservé, plâtré et non plâtré, etc., on arrive pour les vins semblables et authentiques de la même année au poids de 19 à 21 grammes, soit en moyenne 20 grammes d'extrait sec par litre, et que le vin suspect n'en laisse que 17gr, 78 (2).

On raisonnera comme il suit : le vin suspect paraît manquer de 2gr, 2 d'extrait sec par litre, soit du 9e de la quantité théorique probable. Si l'on admet que ce déficit est dû à l'addition d'eau, le vin analysé en aurait donc reçu le 8e de son volume. Si le dosage de l'alcool démontrait qu'il en est en effet ainsi, la proportionnalité des déficits d'extrait et d'alcool serait une première confirmation de la conclusion provisoire fondée sur le faible poids de l'extrait.

Mais il pourra se faire que le vin suspect ait été viné. Dès lors le poids de l'alcool pourrait être normal. On devra donc recourir à une autre signe, le poids de la glycérine. Celle-ci sera dosée avec soin. Si le vin avait été additionné d'eau *sans vinage*, le poids de la glycérine aurait diminué dans la même proportion que l'extrait et l'alcool, et cette proportionnalité des trois déficits permettrait de conclure au mouillage avec d'autant plus de raison que dans les vins naturels de *même année et de même cépage* les variations de l'extrait et de l'alcool loin d'être proportionnelles sont plutôt inverses, un vin plus riche en alcool dissolvant moins de crème de tartre. Si, au contraire, le vin suspect avait été *additionné d'eau puis viné* l'augmentation de l'alcool du au vinage, relativement à la glycé-

(1) Il existe toutefois des vins, non plâtrés, qui précipitent *légèrement* par $BaCl^2$ acidulé.

(2) Nous admettons toujours dans la discussion qui va suivre les conditions de poids limites d'extrait, de glycérine, d'alcool..., qui seules peuvent embarrasser l'expert. Notre raisonnement s'appliquera, *à fortiori*, aux autres cas.

rine qui a au contraire diminué grâce à ce vinage même et à l'addition d'eau, rendrait anormal le rapport qui existe entre le poids de ces deux substances. D'après les analyses connues le poids de la glycérine varie dans les vins français du 10e au 14e du poids de l'alcool. Supposons une addition de 1/4 d'eau à un vin à 10° cent., vinage proportionnel pour relever le titre à 9°. 5 le rapport de la glycérine à l'alcool devient dans ce cas :: 1 : 16,5, c'est-à-dire notablement inférieur au rapport normal minimum :: 1 : 14. On pourrait donc à la fois affirmer que le vin a été mouillé d'eau et viné.

Mais, en général, le commerçant opère comme il suit : Il achète dans le Midi, dans le Roussillon, en Espagne, des vins riches en couleur et en extrait (supposons à ce vin une composition moyenne, soit : *extrait* 23 grammes; *alcool* 85gr; *glycérine* 6gr,5 par litre). Ce vin est alcoolisé sur place à 15° centésimaux. Il a dès lors la composition : *Extrait* 21gr,7; *alcool* 119 grammes; *glycérine* 6gr, 1 par litre. Ce vin, au maximum de couleur et d'alcool toléré par la loi, passe les octrois, arrive aux entrepôts et est mélangé pour 1/3 environ de petits vins du Centre, de la Gironde, etc. D'après les analyses moyennes de ces derniers, le vin de coupage contiendrait dès lors par litre : *Extrait* 9gr, 8; *alcool* 101 grammes; *glycérine* 6 grammes. Il est encore trop riche en couleur et surtout en alcool, on le porte grâce au mouillage à 9° centésimaux. Il faut pour cela ajouter au mélange précédent 412 grammes d'eau par litre. Le vin ainsi mouillé contiendra dès lors : *Extrait* 14gr,0; *alcool* 71gr,5; *glycérine* 4gr, 25 par litre, c'est sous cette forme qu'il est en général vendu au commerce de détail. On ne saurait douter qu'un vin qui donne ces résultats à l'analyse ne soit fraudé, surtout si l'on démontre que ce vin provient d'un coupage avec des vins plâtrés, et si l'on tient compte du rapport 1 : 16,8 de l'alcool à la glycérine.

Mais comme la fraude prévoit successivement toutes les objections, elle a imaginé (et c'est aujourd'hui une pratique assez employée à Paris) d'ajouter de la glycérine au vin mouillé. En en ajoutant 2 grammes par litre, le vin précédent donnerait à l'analyse : *Extrait* 16 grammes, *alcool* 71gr,5; *glycérine* 6gr,25. Il serait encore impossible d'admettre, malgré le rapport normal de la glycérine à l'alcool, qu'un vin plâtré contenant 6gr,25 de glycérine ne donnât que 16 grammes d'extrait par litre. Viendrait-on à augmenter le poids de la glycérine pour accroître aussi celui de l'extrait, la quantité de glycérine serait anormale et deviendrait à son tour une preuve que le vin a été frauduleusement altéré.

Il est enfin une fraude plus généralement répandue qu'on ne le croit dans les pays de production. Elle consiste à mouiller le vin avec les eaux de lavages du marc dont on a extrait le vin. On y introduit aussi une dose notable de crème de tartre, de tannin et même de matière colorante, si l'on a viné les eaux de lavage au préalable. Le poids de l'extrait diminue faiblement dans ce cas et reste dans la limite des variations normales, mais celui de la glycérine s'affaiblit, et le rapport de son poids à celui de l'alcool s'abaisse au-dessous de 1 : 14 et devient anormal.

Les quantités de sulfate de potasse et de crème de tartre introduites dans un vin par le plâtrage, la variabilité dans les vins même non plâtrés des poids de la crême de tartre, de la potasse, des cendres laissées par un vin de même cépage, suivant les années, la maturation. la nature du sol etc., ne permettent de tirer de ces éléments aucun contrôle satisfaisant qui permette d'affirmer avec quelque certitude que le vin a été ou non mouillé d'eau.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les urées polysubstituées; par **M. W. MICHLER** (1).

Tétraphénylurée $CO<^{Az(C^6H^5)^2}_{Az(C^6H^5)^2}$. — Cette urée, déjà entrevue par l'auteur, et décrite sommairement par MM. Girard et Willm (t. XXV, p. 248), se produit par l'action vers 200-220° de la diphénylamine sur le chlorure $CO<^{Az(C^6H^5)^2}_{Cl}$, qui constitue le produit immédiat de l'action de $COCl^2$ sur la diphénylamine. L'auteur la purifie par cristallisation dans le chloroforme et lavage des cristaux à l'alcool faible. Elle est soluble dans l'alcool bouillant et fond à 183° (non corrigé), chauffée avec HCl à 250°, elle se dédouble en CO^2 et diphénylamine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p, 710.

Diphényldiéthylurée non symétrique $CO\left\langle\begin{matrix}Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.\\Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$. — La diéthylamine agit très-énergiquement sur le chlorure $COCl.Az(C^6H^5)^2$. Pour modérer la réaction, l'auteur fait tomber peu à peu la solution aqueuse de diéthylamine dans la solution chloroformique du chlorure ; on chauffe au bain-marie pour achever la réaction, on chasse le chloroforme et on fait cristalliser le produit dans l'alcool, qui l'abandonne en petits cristaux lamellaires fusibles à 54°. La potasse dédouble cette urée en diéthylamine, diphénylamine et CO^2.

Diphényldiéthylurée symétrique $CO\left\langle\begin{matrix}Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.\\Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$. — On sature l'éthylaniline de gaz phosgène et l'on chauffe vers 130° le chlorure $COCl.Az(C^2H^5)(C^6H^5)$ avec un excès d'éthylaniline. L'urée produite cristallise dans l'alcool en beaux cristaux fusibles à 79°.

Triphényléthylurée. $CO\left\langle\begin{matrix}Az(C^6H^5)^2\\Az(C^6H^5)\ (C^2H^5)\end{matrix}\right.$. — Elle se produit par l'action de l'éthylaniline sur le chlorure $COCl.Az(C^6H^5)^2$ et cristallise dans l'alcool en petites aiguilles.

Diphénylcrésylurée $CO\left\langle\begin{matrix}AzH(C^7H^7)\\Az\ (C^6H^5)^2\end{matrix}\right.$. — On chauffe à 130° 2 molécules de paratoluidine avec 1 molécule de chlorure $COClAz(C^6H^5)^2$ et l'on fait cristalliser le produit dans l'alcool. Belles aiguilles blanches, fusibles à 130° (non corr.).

Si l'on emploie un excès de toluiduine et qu'on prolonge l'action pendant quelques heures, on obtient un corps peu soluble dans l'alcool et fusible à 256°, qui constitue la *dicrésylurée* $CO\left\langle\begin{matrix}AzH(C^7H^7)\\AzH(C^7H^7)\end{matrix}\right.$, identique à celle qui résulte de l'action de $COCl^2$ sur la paratoluidine.

La diphénylcrésylurée est dédoublée par la potasse en CO^2, diphénylamine et toluidine.

Action de l'ammoniaque alcoolique sur les urées substituées ; par **M. Ad. CLAUS** (1).

L'auteur a reconnu que la diphénylurée dibromée, obtenue par bromuration directe, se dédouble à 150° sous l'influence de AzH^3

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 693.

alcoolique en 2 molécules de bromaniline et 1 molécule d'urée ; ce dédoublement montre que la bromuration de la diphénylurée s'est faite d'une manière parfaitement symétrique.

Cette réaction paraît du reste être générale aux urées substituées, et l'auteur l'a constatée sur la *diphénylurée* et sur la *diphénylsulfurée* ; celle-ci ne fournit pas la sulfo-urée, mais son isomère, le sulfocyanate d'ammonium. La *benzidinurée* se dédouble en benzidine et urée.

La diphénylurée non-symétrique fournit par l'action de AzH^3 alcoolique, de la diphénylamine, de l'ammoniaque et de l'urée.

Sur la constitution de l'acide cyanique ; par M. W. MICHLER (1).

La distillation de la diphénylurée non symétrique pourrait donner naissance, soit à de l'eau et à de la diphénylcyanamine, soit à de l'acide cyanique et à de la diphénylamine. L'expérience a montré que c'est ce dernier dédoublement qui s'effectue suivant l'équation :

$$CO\begin{cases}AzH^2\\Az(C^6H^5)^2\end{cases}=COAzH+AzH(C^6H^5)^2$$

La formation de l'acide cyanique dans cette circonstance plaide en faveur de la formule de structure $C\begin{cases}//AzH\\\backslash O\end{cases}$.

La triphénylurée se dédouble de même en cyanate de phényle $COAzC^6H^5$ et diphénylamine ; mais il se forme en même temps de la monophénylurée.

Synthèse d'acétones aromatiques par le phosgène ; par M. W. MICHLER (2).

Le chlorure diméthylamidobenzoïque $C^6H^4<\begin{matrix}COCl\\Az(CH^3)^2\end{matrix}$ se forme par l'action de $COCl^2$ sur la diméthylaniline (t. XXVI, p. 456); un excès de diméthylaniline agit sur ce chlorure pour donner la *diamidobenzophénone tétraméthylée* $CO<\begin{matrix}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{matrix}$. La réaction a lieu à 120°. Le produit formé, qui est accompagné d'une

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 715.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 716.

matière bleue teignant la peau et la laine, est soumis à l'ébullution avec de l'eau, pour chasser l'excès de diméthylaniline, puis traité par l'acide chlorhydrique, qui n'en dissout qu'une portion. La solution chlorhydrique donne, par la soude, un précipité qui cristallise dans l'alcool en lamelles jaunâtres, fusibles à 179° et présentant la composition de l'acétone amidée ci-dessus. Ce corps présente les caractères d'une base. Il forme en effet un chloroplatinate cristallisé en lamelles d'un jaune d'or, et qui a pour composition :

$$CO\begin{cases} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases} \cdot 2HCl.PtCl^4.$$

La portion du produit insoluble dans l'acide chlorhydrique, accompagnant cette acétone basique, est un corps neutre, soluble dans l'alcool et fusible vers 122°. Sa composition est exprimée par la formule :

$$C^6H^3.Az(CH^3)^2\begin{cases} CO\text{-}C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ CO\text{-}C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Il résulte de l'action de 2 molécules de chlorure diméthylamidobenzoïque sur 1 molécule de diméthylaniline, et peut être envisagé comme un dérivé de la dibenzoyle-benzine de M. Zincke ; on peut l'appeler *hexaméthyle-triamidodibenzoyle-benzine*. Ce corps s'obtient en cristaux volumineux, tabulaires, appartenant au type clinorhombique, faces observées : $g^3, g^1, b^1/^2, a^1, p$.

Angles des normales : $b^1/_2 : p = 75°33'$, $b^1/_2 : b^1/_2 = 58°,38'$, $b^1/_2 : g^1 = 60°,39$; $g^3 : p = 65°,6'\ ^1/_2$; $g^3 : g^3 = 86°,30'$; $g^3 : g^1 = 46°,33'$. — Rapport des axes = 0,5865, 1 : 0,7138 ; angle $\beta = 125°,18'$.

Sur un soi-disant cas de transposition moléculaire dans la série grasse ; par M. E. DEMOLE (1).

M. Baumstark, en faisant agir l'éthylène sur une solution alcoolique d'iode, chauffée à 65°, a obtenu un liquide, qui se sépare par l'addition d'eau et qui a pour composition C^4H^9IO. Ce corps résulte de l'action de l'alcool sur l'iodure d'éthylène d'abord formé. M. Baumstark admet que ce produit représente l'*iodéthyline éthylidénique* $CH^3\text{-}CH<^{OC^2H^5}_{I}$, et qu'il résulte donc d'une transposition moléculaire. Une des réactions qui l'a conduit à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 743.

cette conclusion est l'action de l'éthylate de sodium à 150°, qui transforme cette iodéthyline en acétal $CH^3-CH<^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$.

Il est étonnant de voir cette transposition moléculaire s'opérer déjà à 65°, et il serait fort possible qu'elle n'eût lieu que lors de la transformation en acétal, et que l'iodéthyline elle-même fût un dérivé éthylénique $\begin{matrix} CH^2.OC^2H^5 \\ | \\ CH^2.I \end{matrix}$. C'est ce que l'auteur a cherché à établir. A cet effet, il a eu recours à une voie synthétique. Il a fait agir l'iodure de phosphore sur la *monoéthyline du glycol* $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OC^2H^5 \end{matrix}$, et il a obtenu un produit identique en tous points à celui décrit par M. Baumstark, et bouillant à 154-155°. Ce corps est donc bien le dérivé éthylénique correspondant à la mono-éthyline, c'est-à-dire l'*iodéthyline éthylénique*.

La *mono-éthyline du glycol* a été préparée suivant les indications de M. Wurtz, par l'action de l'iodure d'éthyle sur le glycol monosodé. M. Wurtz n'avait pas isolé ce corps à l'état de pureté. L'auteur, en opérant sur 180 grammes de glycol, a pu l'isoler aisément de la diéthyline produite en même temps. C'est un liquide presque inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et bouillant à 134° (non corrigé), sous une pression de 721^{mm},5.

Sur la dissociation de l'hydrate de chloral; par **M. A. NAUMANN** (1).

L'hydrate de chloral n'est pas volatil sans décomposition. Sa densité de vapeur, prise à l'aide de l'appareil Hofmann dans la vapeur d'eau et dans la vapeur d'alcool, sous des pressions de 450 et de 162^{mm}, a été trouvée égale à 2,81-2,82. Cette densité correspond à celle d'un mélange de vapeurs d'eau et de chloral, soit 2,86; la densité de l'hydrate de chloral serait 5,72. La tension de l'hydrate de chloral dans le vide est encore au-dessous de 6^{mm} à 20°. A des températures plus élevées, cette tension reste très-faible et n'augmente que peu avec le temps, ainsi que l'ont montré des expériences faites dans les vapeurs d'éther, de sulfure de carbone et d'alcool.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 822.

[illegible] (1).

[illegible] ou [illegible] à [illegible] pouvoir à [illegible] continu [illegible]

[illegible] à [illegible] pas [illegible] un dis- [illegible] à [illegible] (30) à [illegible] il [illegible] même temps la [illegible] une [illegible] la [illegible]

[illegible] par M. [illegible] (2).

[illegible] différence de solubilité du butyrate [illegible] dans l'eau bouillante et dans l'eau [illegible] des tubes scellés une solution [illegible] et une solution saturée bouillante [illegible] de cette dernière, il se forme [illegible] ayant été chauffés, ces cristaux [illegible] limpide du butyrate normal s'est [illegible] cristalline; celle-ci redevient limpide [illegible] solution d'isobutyrate recristallise au [illegible] 30 ou 40 fois à cette démonstra- [illegible] le dépôt de butyrate normal à chaud [illegible] abondant, jusqu'à disparaître tota- [illegible] fortement refroidi, il s'y déposa

(1) [illegible] *Gesellschaft*, t. IX, p. 685.
(2) [illegible] *Annalen der Chemie*, t. CLXXXI, p. 127.

au contraire des aiguilles. L'examen de ces cristaux fit voir qu'il sont formés d'isobutyrate de calcium $(C^4H^7O^2)^2Ca+5H^2O$.

Il y a donc eu transformation du butyrate normal en isobutyrate; mais cette transformation n'atteint que le $^1/_{12}$ ou le $^1/_{10}$ environ de la totalité du sel; cela suffit cependant pour empêcher la cristallisation du butyrate normal par le chauffage de la solution saturée à froid.

Une ébullition soutenue pendant huit heures ne suffit pas pour produire cette transformation sur laquelle le temps paraît exercer une grande influence. (Les tubes précédents étaient conservés depuis 10 ans.)

Sur le dinitrobutane; par M. V. MEYER (1).

L'auteur a établi cette loi : que les corps dinitrés de la série grasse, qui renferment les deux groupes AzO^2 unis au même carbone, donnent par réduction de l'*hydroxylamine pure*, tandis que les atomicités du carbone qui perd les groupes AzO^2 sont satisfaites par leur équivalent d'oxygène. C'est ainsi que le dinitropropane se réduit d'après l'équation :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C(AzO^2)^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} + H^8 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + 2AzH^2OH + H^2O$$

L'auteur a vérifié cette loi pour le *dinitrobutane* dérivé du butyle-pseudonitrol qu'ont fait connaître MM. Meyer et Locher (t. XXIII, p. 552). Ce butyle-pseudonitrol donne du dinitrobutane dans les mêmes conditions qui transforment le propyle-pseudonitrol en dinitropropane (oxydation par l'acide chromique, *voir* t. XXIV, p. 30).

Le dinitrobutane est une huile limpide et mobile douée d'une odeur agréable. Il est très-peu soluble dans l'eau, un peu plus dense que ce liquide; il surnage la potasse qui ne l'altère pas. Il bout à 199° (corrigé) en se décomposant légèrement, car le liquide distillé est un peu acide; sa vapeur surchauffée produit des vapeurs rouges. Le dinitrobutane, comme le β-dinitropropane, est neutre, tandis que le dinitréthane et l'α-dinitropropane sont acides.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 701.

Il faut remarquer que le point de fusion de ces dérivés nitrés supérieurs s'élève en général à mesure qu'on s'élève dans la série, ainsi que le montre le tableau suivant :

	P. de fus.		P. de fus.
Acide éthylnitrolique.....	81°	Propyle-pseudonitrol..	70°
Acide propylnitrolique....	65	Butyle-pseudonitrol...	56°
Acide isobutylnitrolique...	liquide		
β dinitropropane.....	56°		
Dinitrobutane.....	liquide.		

Réduction du dinitrobutane. — La réduction a eu lieu comme celle du dinitropropane (t. XXIV, p. 153), par l'étain et l'acide chlorhydrique. Il se forme un produit acétonique qu'on n'a pas pu étudier faute de matière, mais qui, d'après les analogies, ne peut être que l'éthylacétone $CH^3-CH^2-CO-CH^3$, et du *chlorhydrate d'hydroxylamine* exempt de sel ammoniac.

Sur l'acide méthazonique ; par M. H.-T. LECCO (1).

M. P. Friese a fait l'observation que lorsqu'on mélange le nitrométhane avec de la soude alcoolique et qu'on chauffe sans séparer le sodium-nitrométhane, il s'établit une vive réaction dans laquelle le sodium-nitrométhane se convertit en un autre sel de soude. L'auteur a repris l'étude de cette réaction.

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on a dissous 4 grammes de soude dans de l'alcool chaud et l'on y a laissé tomber goutte à goutte 5 grammes de nitrométhane. Chaque goutte produit une vive réaction, qu'il faut au besoin calmer par des affusions d'eau froide. Après addition de tout le nitrométhane, on porte un instant le mélange à l'ébullition. Le sel de sodium formé se dépose au cours de la réaction sous la forme d'une poudre brun clair, si l'alcool employé est absolu ; sous la forme d'une huile brune si l'alcool est aqueux, mais cette huile se concrète en une masse radiée par le refroidissement. La même réaction se produit aussi à froid, au bout de quelques jours de contact. Ce sel de sodium est peu soluble dans l'alcool faible, d'où il cristallise en aiguilles ; il est toujours mélangé de carbonate.

L'addition d'acide sulfurique à la solution aqueuse du sel de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 705.

sodium produit une coloration rouge qui passe au jaune clair lorsque l'acide est en excès. Si l'on agite cette solution acide avec de l'éther, on dissout le nouvel acide libre ; celui-ci cristallise difficilement par l'évaporation de sa solution éthérée. Il faut déshydrater celle-ci (par le sulfate de sodium anhydre), et l'évaporer par petites portions dans des soucoupes, au-dessus de l'acide sulfurique. Il reste alors sous la forme d'un sirop jaune qui se prend, après quelque temps, en cristaux longs de 6 à 8 centimètres. Si la cristallisation se fait très-lentement, les cristaux sont imprégnés d'un sirop rouge dont il est difficile de les débarrasser. Il faut donc déterminer une cristallisation rapide, en frottant avec une baguette. On achève de purifier les cristaux par une nouvelle cristallisation dans la benzine. 10 grammes de nitrométhane fournissent 3 grammes de cet acide.

Cet acide, que l'auteur nomme *acide méthazonique*, présente la composition de l'acide éthylnitrolique, soit $C^2H^4Az^2O^3$, mais il en diffère complétement par ses propriétés. Il est très-instable et on ne peut le conserver que quelques jours. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, moins soluble dans la benzine, insoluble dans la ligroïne. Il fond à 58-60°. Chauffé brusquement il détone avec production de lumière. Son ébullition avec l'acide sulfurique étendu ne produit pas de dégagement de gaz (l'acide éthylnitrolique dégage du protoxyde d'azote).

Son sel de sodium cristallise facilement et sa solution donne des précipités avec les solutions métalliques. L'étude de ces sels reste à faire.

Quant à la constitution de l'acide méthazonique, elle ressortira de l'étude de ses dérivés de réduction et d'oxydation. Cet acide se forme par la déshydratation du nitrométhane, dont il constitue en quelque sorte un anhydride.

$$2CH^3<^{AzO^2}_{Na}=NaHO+C^2H^3NaAz^2O^3.$$

Sur quelques dérivés de l'acide pyrotartrique normal ; par M. REBOUL (1)

Le *sel de zinc* $C^5H^6O^4Zn''$ forme de fines aiguilles anhydres, peu solubles dans l'eau bouillante. Il se produit par l'ébullition

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1502.

d'une solution de pyrotartrate de soude additionnée de chlorure de zinc. Le pyrotartrate ordinaire de zinc est beaucoup plus soluble et cristallise avec $3H^2O$.

Sel de cuivre $2(C^5H^4O^4Cu-H^2O)$. — Aiguilles microscopiques, d'un vert magnifique fort peu solubles, même à chaud. Il se déshydrate à 150°.

Sel de plomb $(C^5H^4O^4Pb-H^2O)$. — Dépôt cristallin blanc et dense un peu soluble dans un excès de pyrotartrate de soude ou de nitrate de plomb. Fort peu soluble dans l'eau bouillante.

Sel d'argent $C^5H^4O^4Ag^2$. — Fines aiguilles feutrées, se déposant par refroidissement et noircissant à la lumière.

Sel neutre de soude $C^5H^4O^4Na^2$ (à 150°). — Il se dépose de sa solution sirupeuse en lamelles mal définies et efflorescentes. Le sel effleuri perd 4,8 % d'eau à 145-150° ce qui correspond à $\frac{1}{2}$ H^2O. Extrêmement soluble dans l'eau, il est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse sous la forme d'une masse gélatineuse blanche.

Le sel acide se dépose par le refroidissement de sa solution concentrée en cristaux prismatiques efflorescents. Ce sel conserve $2H^2O$ à 150-160°. L'alcool le précipite dans le même état que le sel neutre.

Pyrotartrate d'éthyle normal

$$CO^2C^2H^5.-CH^2-CH^2-CH^2-CO^2C^2H^5.$$

On l'obtient par l'action de HCl sur la solution alcoolique de l'acide ou par l'action de l'alcool sur le chlorure de pyrotartryle. Liquide incolore, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool ; densité à 21° = 1,025.

Il bout sans décomposition à 236°5-237° (corrigé).

Chlorure de pyrotartryle normal $COCl-CH^2-CH^2-CH^2.COCl$. — Obtenu par l'action de PCl^5 sur l'acide pyrotartrique normal. Liquide lourd, d'une odeur irritante, bouillant à 216-218° sans décomposition notable. Il se convertit rapidement à l'air humide en acide chlorhydrique et acide pyrotartrique cristallisé.

Sur la distillation sèche de l'acide tartrique ;
par M. C. BOETTINGER (1).

M. Moldenhauer, en distillant l'acide glycérique, a obtenu un mélange d'acides pyruvique et pyrotartrique et il fait observer

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 672.

que ce dernier doit sa formation à l'acide pyruvique d'abord formé.

M. Volkel a constaté la production d'acide pyrotartrique par la distillation sèche de l'acide pyruvique non volatil. Ces faits semblent conduire à admettre que le produit immédiat de l'action de la chaleur sur l'acide tartrique est l'acide pyruvique

$$C^4H^6O^6 = C^3H^4O^3 + H^2O + CO^2$$

et que les autres produits observés dérivent de cet acide.

Pour vérifier cette déduction, l'auteur a fait bouillir de l'acide pyruvique pendant huit heures, dans un appareil cohobateur. Le liquide s'épaissit peu à peu, il se dégagea constamment de l'acide carbonique, complétement absorbable par la potasse. Par le refroidissement, le produit se prit en une résine brune. Celle-ci fut traitée par l'eau bouillante et l'on en isola sans grande difficulté de l'acide pyrotartrique, de l'acide uvique, identique avec l'acide pyrotritartrique, et une petite quantité d'acide acétique. Le reste de la résine n'a pas été examiné. Cette expérience suffit à montrer que l'acide pyruvique peut être le produit immédiat de la distillation de l'acide tartrique. Peut-être se forme-t-il de l'acide glycérique comme produit intermédiaire.

Sur quelques dérivés de l'acide uvitique; par M. C. BOETTINGER (1).

Acide nitro-uvitique et dérivés. — On chauffe au bain-marie l'acide uvitique avec un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique; de temps en temps, on ajoute de petites quantités d'acide azotique. Après trois jours, on verse le produit dans de l'eau froide; il se précipite ainsi un corps d'un blanc de neige et les eaux mères ne renferment que fort peu de matière organique en dissolution.

Le corps ainsi précipité contient un produit insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et un produit beaucoup plus soluble. Ces deux corps constituent deux modifications isomériques de l'acide nitro-uvitique.

La modification la moins soluble ou *acide nitro-uvitique* α forme le produit principal. Sa solution aqueuse bouillante l'abandonne en aiguilles groupées en mamelons et mélangées de longs cris-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 804.

taux prismatiques aciculaires. Ces cristaux fondent, les uns et les autres, à 226-227°; le produit fondu se concrète de nouveau à 222°.

L'acide nitro-uvitique α $C^9H^7(AzO^2)O^4$ cristallise avec $2H^2O$. Son *sel potassique* est très-soluble et cristallise en aiguilles microscopiques contenant 1 molécule H^2O de cristallisation.

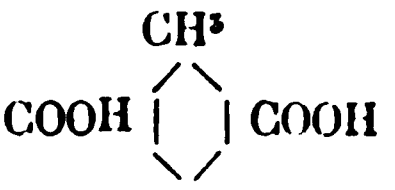
Le *sel de baryum* est peu soluble dans l'eau bouillante et forme de fines aiguilles qui perdent H^2O à 150°. Le *sel calcique* est un peu plus soluble et forme de belles aiguilles avec $3H^2O$.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'acide α nitro-uvitique fournit *l'acide α amido-uvitique* $C^9H^7(AzH^2)O^4$ qui est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool, même bouillant. Sa solution alcoolique est douée d'une belle fluorescence bleu-vert. Le chlorosel stanneux est soluble, mais l'eau le décompose. L'acide libre cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaunes, fusibles à 240° en se décomposant.

L'*acide β nitro-uvitique*, qu'on isole facilement par cristallisation, mais qui ne se produit qu'en petite quantité, cristallise en rhomboèdres aigus, transparents, fusibles à 249-250°.

Ces cristaux renferment $^1/_2H^2O$ qui se dégage à 120°. La réduction le transforme en *acide β amido-uvitique*. Celui-ci n'est pas soluble dans l'eau et sa solution alcoolique est fluorescente comme celle de l'acide α, seulement la fluorescence est plus bleue. Son chlorosel stanneux est très-peu soluble et résiste à l'action de l'eau. L'acide amidé libre forme une poudre cristalline jaune, composée d'aiguilles microscopiques. Il fond à 250-255° en se décomposant.

L'acide uvitique, représentant l'acide méthylphényldicarbonique



ne peut fournir que deux dérivés mononitrés, le groupe AzO^2 occupant les positions 2 (ou 6) et 4.

Il ne doit de même exister que deux acides oxy-uvitiques. L'un d'eux α avec le groupe OH dans la position 2 serait, d'après l'auteur, identique avec celui de de MM. Oppenheim et Pfaff (t. XXII, p. 552) (1). L'auteur l'a obtenu par l'action de l'acide nitreux sur l'acide amido-uvitique α.

(1) M. Oppenheim (*Berichte*, t. IX, p. 945) n'admet pas cette identité, l'acide

Si l'on délaye l'acide amido-uvitique dans un peu d'eau et qu'on le traite par un courant d'acide azoteux, il entre en dissolution. L'addition d'alcool et d'éther à la solution en précipite la combinaison diazoïque correspondante. Cette combinaison est hygroscopique et très-altérable. L'eau froide la décompose en dégageant de l'azote et en produisant *l'acide α oxy-uvitique*

$$C^9H^8O^5,$$

qui est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther. Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles qui fondent à 285° en brunissant.

La combinaison diazoïque β, préparée comme la combinaison α forme un précipité assez stable. L'action de l'eau la transforme en *acide oxy-uvitique* β. Celui-ci est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante d'où il se dépose un amas d'aiguilles. Il fond à 220° en se décomposant et en répandant une odeur de phénol.

Sur les tétrachlorobenzines; par MM. F. BEILSTEIN et A. KURBATOW (1).

Des dérivés tétrasubstitués de la benzine, la tétrabromobenzine non symétrique, fusible à 98° (1, 3, 4, 5) est seule exactement connue. On ne connaît pas la constitution de la tétrachlorobenzine ordinaire, fusible à 139°. Les auteurs ont préparé la tétrachlorobenzine non symétrique à l'aide de la trichloraniline (2, 3, 5; AzH^2=1), en passant par le dérivé diazoïque. Elle est peu soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en aiguilles incolores, fusibles à 50-51° et bouillant à 246°. Elle est soluble dans la benzine, la ligroïne et le sulfure de carbone. Elle fournit le dérivé nitré $C^6H(AzO^2)Cl^4$ par l'action de l'acide nitrique fumant; ce dérivé cristallise en aiguilles fusibles à 20-22°, solubles dans CS^2, C^6H^6 et dans l'alcool bouillant.

La trichloraniline fusible à 95°, dérivée de la trichlorobenzine non symétrique, fournit la tétrachlorobenzine ordinaire; celle-ci constitue donc la variété non symétrique 1, 3, 4, 5.

oxuvitique qu'ont décrit MM. Oppenheim et Pfaff ne dérivant pas de l'acide uvitique ordinaire, attendu qu'il renferme les groupes CH^3 et OH dans les positions 1 et 3, comme le montre sa transformation en métacrésylol.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 579.

La *trichloronitrobenzine* fusible à 58°, qui produit la trichloraniline fusible à 95°, chauffée à 200°, avec de l'ammoniaque alcoolique, fournit une *dichloronitraniline* fusible à 171°, et cristallisant dans C^6H^6 en longues aiguilles rouges presque insolubles dans le sulfure de carbone et la ligroïne. Elle donne, par l'action de l'acide nitreux et de l'alcool, l'*orthodichloronitrobenzine* fusible à 43°.

On a donc les positions suivantes, pour :

La trichloronitrobenzine fusible à 58° : AzO^2 : 6; Cl : 1. 3. 4
La dichloronitraniline fusible à 171° : AzO^2 : 6; Cl : 3. 4; AzH^2 : 1.
La dichloronitrobenzine fusible à 23° : AzO^2 : 6; Cl : 3. 4.

La *tétrachlorobenzine* symétrique (1, 2, 4, 5), que les auteurs ont obtenue par synthèse, fond à 137-138° et bout à 243-246° ; son dérivé nitré $C^6HCl^4(AzO^2)$, fond à 98°. (M. Jungfleisch a indiqué les degrés 139°, 240° et 99°.)

Les deux tétrachlorobenzines se comportent très-différemment à l'égard de l'acide nitrique. La modification symétrique fournit une quantité notable de *chloranile*, ce que ne fait pas l'autre modification.

Sur les chrononitranilines; par MM. F. BEILSTEIN et A. KURBATOW (1).

La nitration de la *p.* chloraniline (2) fournit l'*o.* nitro- *p.* chloraniline, qui se produit aussi par l'action de AzH^3 sur la *p.* dichloronitrobenzine. Cette nitrochloraniline fournit le *m.* chloronitrobenzine par l'action de l'éther nitreux. Les auteurs ont soumis les chloranilines *o.* et *m.* aux mêmes réactions.

Le dérivé *acétylé* de la *chloranilineortho* cristallise en larges aiguilles fusibles à 87-88°. Traité par le mélange nitro-sulfurique, il fournit deux dérivés nitrés qui n'ont pas pu être isolés entièrement et qu'on a fait bouillir avec la soude. La chloronitraniline distillée avec la vapeur d'eau fut soumise à plusieurs cristallisations dans la ligroïne.

La *m. nitro- o. chloraniline* forme des aiguilles jaunes, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 117-118°. Son

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 633.
(2) *p.* pour para; *o.* pour ortho; *m.* pour méta.

dérivé *acétylé* est en aiguilles incolores, fusibles à 153-154°. L'action de l'éther nitreux fournit la *p. chloronitrobenzine.*

Les eaux-mères de la *m.* nitro- *o.* chloraniline contiennent la nitrochloraniline *para-ortho.*

La *métachloraniline* donne un dérivé acétylé fusible à 72°,5, soluble dans l'alcool, le sulfure de carbone et la benzine. L'acide nitro-sulfurique donne deux dérivés nitrés isomères, dont l'un distille avec la vapeur d'eau. L'*o. nitro- m. chloraniline* cristallise dans CS^2 en aiguilles jaune-d'or, fusibles à 124-125°. Son dérivé acétylé fond à 115°. L'éther nitreux le transforme en *parachloronitrobenzine.*

L'*ortho-nitro-métadichlorobenzine* (fusible à 33°) donne, par réduction, une *chlorophénylène-diamine* fusible à 72°. Elle n'est pas modifiée à 290° par la soude dissoute dans l'alcool faible ; la potasse alcoolique agit énergiquement sur l'*o.* nitro- *m.* dichlorobenzine, et fournit un corps cristallisable en aiguilles, fusibles à 62-63°, et dont la teneur en chlore s'accorde avec la formule $C^6H^3Cl(AzO^2)OC^2H^5$.

La *p. nitro- m. chloraniline*, non volatile avec la vapeur d'eau, cristallise dans la benzine en lamelles jaunes, fusibles à 156-157°; son dérivé acétylé fond à 141-142°. L'éther nitreux la transforme en *o. chloronitrobenzine*, qui fond à 32°,5 et bout à 243°. M. Jungfleisch a indiqué 15° pour le point de fusion ; mais il est évident que la nitration de la chlorobenzine ne peut donner un dérivé nitré tout à fait pur. Comme contrôle, les auteurs ont transformé l'*ortho* $C^6H^4Cl(AzO^2)$ en *o.* chloraniline, *o.* chloracétanilide, et dichloraniline. Ils concluent de là, que la *chloronitrobenzine* dite *liquide* est un corps solide fusible à 32°,5 et cristallisable en belles aiguilles. La *p.* nitro- *m.* chloraniline a donc pour constitution $AzH^2=1$; $Cl=3$; $AzO^2=4$.

L'*ortho-dichlorobenzine nitrée* $C^6H^3Cl^2(AzO^2)$ fusible à 43° donne, par l'action de AzH^3, à 210°, une *chloronitraniline*, fusible à 104-105°, et cristallisable en aiguilles jaune clair. Son dérivé acétylé forme des aiguilles incolores, fusibles à 139°. Cette chloronitraniline est convertie en *m.* chloronitrobenzine par l'action de l'éther nitreux. L'ortho-dichlorobenzine nitrée renferme donc les 2 atomes de chlore dans les positions 1 et 2, et le groupe AzO^2 dans la position 4 ; et la chloraniline offre les positions $AzH^2=1$; $Cl=2$; $AzO^2=4$. Il serait possible pourtant que les groupes AzO^2 occupassent la position 6.

Sur la dibromo- et la diiododinitroxysulfobenzide;
par **M. J. ANNAHEIM** (1).

Dibromodinitroxysulfobenzide $\left.\begin{matrix}C^6H^2Br(AzO^2)OH\\C^6H^2Br(AzO^2)OH\end{matrix}\right\}SO^2$. — On arrrose 34 grammes de dinitroxysulfobenzide, additionnée de sulfure de carbone pour modérer la réaction, de 32 grammes de brome ; on évapore au bain-marie, on lave le résidu à l'eau, on le dissout dans du carbonate de soude et on fait cristalliser. On obtient ainsi des cristaux de la combinaison sodique

$$(C^6H^2Br(AzO^2)ONa)^2SO^2+2H^2O.$$

Ce sel forme de fines aiguilles orange, solubles dans l'eau bouillante, assez peu solubles dans l'eau froide.Sa solution, additionnée de HCl, fournit la combinaison hydroxylée qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant. Ce sont des aiguilles d'un jaune paille très-clair, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et fusibles à 234-285°.

Diiododinitroxysulfobenzide $(C^6H^2I(AzO^2)OH)^2SO^2$. — On la prépare en chauffant au bain-marie un mélange de 34 grammes de dinitroxysulfobenzide, $21^{gr},6$ d'oxyde de mercure et 50 grammes d'iode dissous dans l'alcool. On filtre, on lave à l'eau et on fait cristalliser dans une solution de carbonate de soude. On obtient ainsi la combinaison sodique $(C^6H^2I(AzO^2)ONa)^2SO^2+2H^2O$, cristallisée en aiguilles oranges peu solubles.

La diiododinitroxysulfobenzide, séparée par HCl de cette combinaison sodique est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'acide acétique bouillant qui l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles qui fondent à 294-295°.

Sur les combinaisons aromatiques des éléments du groupe de l'azote; par **M. A. MICHAELIS** (2).

Ce mémoire important est l'ensemble complet des recherches de l'auteur sur les dérivés aromatiques de l'hydrogène phosphoré. Nous ne pouvons que renvoyer le lecteur aux nombreuses notes

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 660.
(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXI, p. 265 à 364.

sur ce sujet, dont le *Bulletin* a rendu compte dans ces dernières années.

Nouvelles recherches sur les combinaisons diazoïques; par M. P. GRIESS (1).

PHÉNOLBIDIAZOBENZINE ET COMBINAISONS ANALOGUES. — L'auteur a montré autrefois que le carbonate de baryum agit sur la solution aqueuse d'azotate de diazobenzine en dégageant de l'azote et en produisant deux nouveaux dérivés: la phénol-diazobenzine et la phénol-bidiazobenzine. Le premier de ces corps se produit aussi par l'action du phénate de potassium sur la diazobenzine (Kekulé et Heidegh), et l'auteur a reconnu que le second peut être obtenu par l'action d'une solution potassique de phénoldiazobenzine sur une solution aqueuse de diazobenzine ; il se précipite des flocons rouge-brun, cristallisables dans l'alcool bouillant. Ces deux synthèses justifient l'hypothèse émise par l'auteur relativement à l'action du carbonate de baryte sur l'azotate de diazobenzine, à savoir : qu'il se forme d'abord du phénol, qui réagit ensuite sur la diazobenzine en excès.

Phénol-diazobenzine-diazotoluène $C^{19}H^{16}Az^4O$. — Ce corps se produit par l'action du diazotoluène (correspondant à la toluidine solide) sur la solution potassique de phénoldiazobenzine. On fait cristalliser dans l'alcool le corps qui se précipite, en le décolorant par le noir animal. On obtient ainsi de petits mamelons jaune-brun, fusibles à 110°. Ses caractères et ses réactions sont analogues à ceux de la phénolbidiazobenzine.

Si l'on admet avec M. Kekulé que la formule de structure de la phénoldiazobenzine est $C^6H^5\text{-}Az = Az\text{-}C^6H^4.OH$, il convient d'attribuer à la phénol-bidiazobenzine la formule :

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}Az = Az \\ C^6H^5\text{-}Az = Az \end{matrix} \diagdown C^6H^3OH.$$

On pourrait à la rigueur admettre la structure :

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}Az = Az\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5\text{-}Az = Az\text{-}O \end{matrix}$$

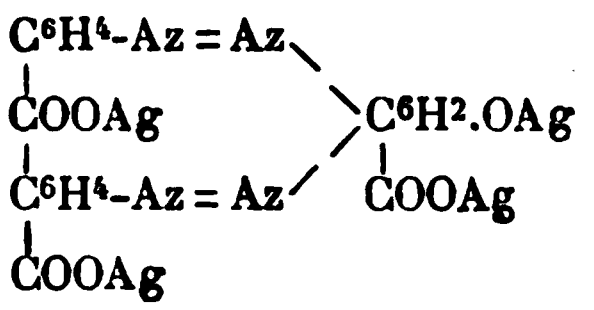
mais cette dernière formule ne rendrait pas compte du caractère phénolique que conserve encore ce dérivé.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 627.

Les acides oxybenzodiazobenzoïque et oxybenzobidiazobenzoïque, qui sont des produits de décomposition de l'acide diazobenzoïque, offrent une constitution analogue.

On peut les obtenir synthétiquement: le premier, par l'action du sulfate diazobenzoïque sur une solution potassique d'acide oxybenzoïque; le second par l'action du sulfate diazobenzoïque sur une solution alcoolique d'acide oxybenzodiazobenzoïque.

Le sel d'argent du dernier de ces acides renferme 4 atomes d'argent, dont l'un remplace l'hydrogène phénolique :



Il est évident qu'on peut obtenir un grand nombre de combinaisons douées d'une constitution analogue.

Sur l'éther benzhydroxamique; par M. Mart. WALDSTEIN (1).

Dans son mémoire sur les éthers dihydroxamiques, M. Eiseler (t. XXIV, p. 193) a assigné à son acide éthylbenzhydroxamique une des formules:

$$Az\begin{cases}OH\\C^7H^5O\\C^2H^5\end{cases} \quad \text{ou} \quad AzH\begin{cases}OC^7H^5O\\C^2H^5\end{cases}.$$

Pour éclaircir cette constitution, l'auteur a préparé l'éther éthylique de l'acide benzhydroxamique, afin de le comparer au composé de M. Eiseler. Pour préparer cet éther, il n'est pas possible d'employer le sel d'argent, beaucoup trop instable ; le sel de plomb ne donne pas de résultat satisfaisant. C'est pourquoi l'auteur a eu recours à l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel potassique, en présence de potasse alcoolique. Il faut employer ces corps dans les rapports indiqués par l'équation :

$$Az(C^7H^5O)H^2O+2KHO+C^2H^5I=Az(C^7H^5O)(C^2H^5)KO+KI+2H^2O$$

On laisse le mélange en contact durant 24 heures, en agitant fréquemment. On sépare l'iodure de potassium et l'on évapore la solution alcoolique à sec. On reprend par l'eau et on traite la

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXI, p. 384.

solution par un courant de CO^2, qui décompose la combinaison potassique de l'éther produit. Si la solution aqueuse n'est pas trop étendue, l'éther se sépare sous forme huileuse ; dans le cas contraire, on agite avec de l'éther ordinaire.

Le benzhydroxamate d'éthyle cristallise en tables orthorhombiques, fusibles à 64-65°. Il se sépare souvent sous forme huileuse. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. C'est un acide faible, soluble dans les alcalis (molécule pour molécule). Les acides faibles, même l'acide carbonique, décomposent ses sels. Il n'est décomposé qu'à chaud par HCl concentré, tandis que l'acide éthylbenzhydroxamique de M. Eiseler est dédoublé par HCl très-étendu en benzoate d'éthyle et chlorhydrate d'hydroxylamine. Sa décomposition produit de l'acide benzoïque et du chlorhydrate d'*éthylhydroxylamine* $Az(C^2H^5)H^2O.HCl$, sel extrêmement soluble et que l'éther sépare de sa solution alcoolique en cristaux lamelleux brillants.

Le *chloroplatinate* de cette base se dépose de sa solution alcoolique, sous la forme d'un précipité cristallin. Cette base doit, du reste, être décrite ultérieurement par M. Zanni.

La chaleur seule (au delà de 212°) décompose le benzhydroxamate d'éthyle en *cyanate* de phényle et alcool, corps qui réagissent peut-être l'un sur l'autre en produisant l'uréthane phénylique ; en effet, si l'on opère à 250°, l'odeur du cyanate de phényle, qui se manifeste à une température plus basse, disparaît. Cette décomposition est représentée par l'équation :

$$AzH\begin{cases}C^7H^5O\\OC^2H^5\end{cases}=COAzC^6H^5+C^2H^6O$$

Combinaison argentique $Az(C^7H^5O)C^2H^5OAg$. — L'azotate d'argent produit dans la solution potassique de l'éther benzhydroxamique (dans les rapports moléculaires), un précipité blanc beaucoup plus stable que l'éthylbenzhydroxamate.

Combinaison méthylique $Az(C^7H^5O)(C^2H^5)(CH^3)O$. — Elle se forme par l'action de l'iodure de méthyle sur la combinaison argentique, en présence d'éther et à froid. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans HCl très-concentré ; mais cette solution est très-instable et se décompose sans doute en produisant du benzoate de méthyle et de l'hydroxylamine éthylée.

Constitution du benzhydroxamate d'éthyle, etc. — Il résulte des faits précédents que le benzhydroxamate d'éthyle est diffé-

rent de l'acide éthylbenzhydroxamique de M. Eiseler ; sa constitution doit être représentée par la formule $AzH\begin{cases}C^7H^5O\\OC^2H^5\end{cases}$, et celle des benzhydroxamates par $AzH\begin{cases}C^7H^5O\\OM\end{cases}$. La formule $Az\begin{cases}C^7H^5O\\OH\\C^2H^5\end{cases}$ est celle de l'acide éthylbenzhydroxamique de M. Eiseler, dans lequel il est à peu près démontré que l'éthyle est directement lié à l'azote.

Sur l'anhydride β-benzhydryle-benzoïque et sur l'acide β-benzyle-benzoïque ; par MM. F. ROTERING et Th. ZINCKE (1).

L'acide β-benzoyle-benzoïque $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4.CO^2H$, soumis à l'action des agents réducteurs, se comporte comme l'acide α, c'est-à-dire que le groupe CO se transforme en CH.OH, mais l'acide hydrogéné produit se transforme immédiatement en anhydride $\begin{array}{c}C^6H^5\text{-}CH\text{-}C^6H^4\\ \quad\;\; | \qquad\;\; |\\ \quad\;\; O\text{ - }CO\end{array}$; cela a lieu notamment par l'action du zinc et de HCl ; si l'on emploie l'amalgame de sodium, on obtient le sel sodique correspondant, et l'anhydride ne se précipite que par l'addition d'un acide. L'emploi de l'amalgame produit facilement, du reste, une réduction plus avancée, en donnant naissance à de l'acide benzyle-benzoïque.

L'anhydride $\beta\text{-}C^{14}H^{10}O^2$ est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il cristallise en prismes généralement entre-croisés ; l'acide acétique l'abandonne en lamelles superposées. Il fond à 115° et se sublime à une température plus élevée. L'oxydation le transforme de nouveau en acide benzoyle-benzoïque. Les carbonates alcalins ne le dissolvent que par une ébullition prolongée ; les alcalis caustiques ne le dissolvent de même qu'avec lenteur.

L'action de PCl^5 sur cet anhydride présente un grand intérêt. On a fait agir à 140°, 2 molécules PCl^5 sur 1 molécule d'anhydride, jusqu'à cessation de vapeurs de HCl. Le produit de la réaction renferme, outre de petites quantités d'*anthraquinone*, un corps chloré, fusible à 200-215°, cristallisable en aiguilles ou en lamelles d'un jaune d'or. Ce corps, qui n'a pu être purifié complé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 631.

tement, paraît être le même que celui de MM. Graebe et Liebermann ont obtenu par l'action de PCl^5 sur l'anthraquinone. Cette dernière paraît donc être le produit principal de la réaction, et le dérivé chloré résulterait d'une action secondaire de PCl^5.

La formation d'anthraquinone résulte du départ de H^2 (à l'état de HCl) ; le perchlorure de phosphore agirait comme PCl^3+Cl^2. Peut-être se forme-t-il un corps intermédiaire, tel que C^6H^5-CH.OCl-C^6H^4-COCl qui, en perdant 2HCl, se transforme en anthraquinone.

L'*acide β-benzyle-benzoïque* C^6H^5-CH^2-C^6H^4-COOH, qui se forme par l'action prolongée de l'amalgame sur l'acide β-benzoyle-benzoïque, cristallise dans l'alcool étendu bouillant en aiguilles brillantes, fusibles à 114° et sublimables. Il est soluble dans l'éther et dans la benzine, un peu soluble dans l'eau bouillante.

Son *sel de baryum* $(C^{14}H^{11}O^2)^2Ba+5^1/_2H^2O$ cristallise en petites aiguilles concentriques, assez solubles.

Le *sel de calcium* $(C^{14}H^{11}O^2)^2Ca$ se sépare en flocons, contenant $2H^2O$, par l'évaporation de sa solution aqueuse. L'alcoo étendu bouillant l'abandonne en belles aiguilles brillantes, renfermant $3\ ^1/_2\ H^2O$.

Le *sel d'argent* est un précipité amorphe, blanc.

L'*éther méthylique* $C^{14}H^{11}O^2.CH^3$ est un liquide épais, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sur la β-chloronaphtaline; par M. Wlad. RIMARENKO (1).

Jusqu'à présent on ne connaissait qu'une seule chloronaphtaline, décrite par Laurent ; cependant comme pour tous les dérivés monosubstitués de la naphtaline, il doit exister un isomère de la chloronaphtaline (2). C'est cet isomère β qu'a obtenu l'auteur par l'action de PCl^5 sur le β naphtol. Cette réaction avait déjà été essayée par M. Schæffer (t. XII, p. 313), mais sans succès; la formation d'oxychlorure de phosphore était bien un indice de la production de chloronaphtaline, mais cette dernière n'avait pu être isolée :

$$C^{10}H^7.OH+PCl^5=C^{10}H^7Cl+HCl+POCl^3$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 663.

(2) Voir à ce sujet les notes de MM. P.-T. Cleve et Juhlin-Dannfelt. *Bulletin*, t. XXV, p. 256 et 258.

L'auteur a chauffé à feu nu un mélage de β naphtol pur, préparé d'après la méthode de Wichelhaus et Wallach, et de PCl^5, molécule pour molécule. Le produit distillé fut versé dans l'eau. Il se sépara ainsi une masse solide, imprégnée d'un produit oléagineux. Cette masse fut soumise à la distillation ; la portion passant de 260 à 275° fut recueillie à part, exprimée dans du papier et soumise à la cristallisation dans l'alcool.

Le produit obtenu présentait la composition et la densité de vapeur de la *chloronaphtaline* $C^{10}H^7Cl$.

Ses propriétés diffèrent notablement de celles de la chloronaphtaline ordinaire. C'est un corps soluble dans l'eau, l'alcool l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme et la benzine. Il ne cristallise bien que dans l'alcool, qui l'abandonne en belles lames nacrées.

La β chloronaphtaline fond à 56° et bout à 256-258° sous une pression de 751^m (ou corrigé à 264-266°) ; densité à 16°=1,2656. La potasse alcoolique ne l'attaque pas à 220° en tubes scellés.

En même temps que la β chloronaphtaline, on obtient un liquide bouillant à 280-300°, qui constitue certainement une *bichloronaphtaline* $C^{10}H^6Cl^2$, ainsi que le montre son analyse et les circonstances qui accompagnent sa formation. Celle-ci résulte de l'action de PCl^5, agissant en partie comme PCl^3+Cl^2 ; en effet l'eau qui a servi à laver le produit de la réaction renferme de l'acide phosphoreux. On augmente beaucoup le rendement de ce produit liquide si l'on opère en présence d'un fort excès de PCl^5.

La β chloronaphtaline se forme aussi par l'action de PCl^5 sur l'acide β naphtylsulfureux ; le produit de la réaction se purifie comme celui de la réaction ci-dessus. M. Carius avait déjà effectué cette réaction et avait regardé la chloronaphtaline produite comme identique avec celle de Laurent ; mais selon toute probabilité, il avait opéré sur un mélange d'acides α et β naphtylsulfureux.

Note préalable relative à l'action de l'acide sulfurique sur la naphtaline ; par MM. J. STENHOUSE et C. GROVES (1).

MM. Merz et Weith ont annoncé que lorsqu'on chauffe à 160° pendant 8 heures de l'acide sulfurique (400^{gr}) avec un excès de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 682 et *Chemical News*, t. XXXIII, p. 151.

naphtaline (500gr), le produit de la réaction renferme outre de la *naphtaline non modifiée*, presque exclusivement de l'acide β naphtylsulfureux, avec des traces d'acide α et d'acide disulfureux. Les auteurs ont reconnu que ce que MM. Merz et Weith avaient regardé comme de la naphtaline non modifiée renferme des composés sulfurés cristallisables, insolubles dans l'eau.

Pour arriver à un résultat satisfaisant et à une purification facile de ces produits, il faut partir d'une naphtaline très-pure. Les auteurs purifient la naphtaline en la chauffant à 180° avec quelques centièmes d'acide sulfurique et distillant ensuite le résidu noir dans un courant de vapeur d'eau. Ce traitement est repris jusqu'à ce que la naphtaline se dissolve sans coloration dans l'acide sulfurique. On chauffe 8 p. de naphtaline ainsi purifiée avec 3 p. SO^4H^2 à 180°; après quelques heures il se produit un dégagement d'eau qui abaisse la température; on fait remonter celle-ci à 180°. Quand il ne se dégage plus de vapeurs d'eau, on laisse refroidir vers 100°, puis l'on traite la masse par l'eau bouillante (4 parties). Après le refroidissement, on observe deux couches : la couche inférieure est une masse cristalline pâteuse, d'un vert sale, c'est de l'acide β naphtylsulfureux presque pur, la couche supérieure est un gâteau solide, d'un jaune brunâtre qui renferme de la naphtaline et les composés sulfurés signalés plus haut. Une distillation avec la vapeur d'eau permet d'éliminer la naphtaline ; les autres produits sulfurés restent sous forme d'une huile qui se concrète par le refroidissement.

Naphtaline-sulfones. — On pulvérise cette dernière portion solidifiée et on l'épuise par le sulfure de carbone bouillant. La solution concentrée dépose par le repos des cristaux prismatiques durs de *naphtaline-sulfone* α, mélangés d'amas d'aiguilles, qui constituent la modification β; on sépare les cristaux à la main et on les purifie par cristallisation fractionnée dans l'alcool ou le sulfure de carbone. La combinaison sulfurée α $C^{20}H^{14}SO^2$ fond à 123°; elle est incolore, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant qui l'abandonne par le refroidissement en mamelons opaques et en lames transparentes, le sulfure de carbone l'abandonne en prismes obliques, transparents. Elle est un peu soluble dans l'éther, très-peu dans le pétrole; la benzine et l'acide acétique la dissolvent facilement à l'ébullition. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et chaud; l'acide nitrique la transforme en un dérivé nitré assez fusible et cristallisable dans l'al-

cool. L'acide chromique oxyde sa solution acétique ; l'addition d'eau précipite alors un corps jaune clair, très-soluble dans l'alcool.

La portion insoluble dans le sulfure de carbone est formée presque entièrement de *naphtaline-sulfone* β $C^{20}H^{14}SO^2$. On la purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en aiguilles soyeuses incolores, fusibles à 177°. Cette combinaison β est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans le pétrole, le sulfure de carbone, la benzine froide, assez soluble dans la benzine bouillante et dans l'acide acétique bouillant.

L'acide sulfurique concentré la dissout à chaud en donnant un dérivé sulfoconjugué. L'acide nitrique donne divers produits, suivant la concentration et la température. L'acide chromique agit comme sur la modification α.

Les auteurs ont cherché à obtenir la naphtaline-sulfone α par oxydation du sulfure de naphtyle α, de même que le sulfure de phényle se transforme en sulfobenzide, mais ils n'ont obtenu que des produits résineux incristallisables.

Sur la propylisopropyle-benzine ; par MM. PATERNO et SPICA (1).

Cet hydrocarbure $C^6H^4 < \begin{matrix} C^3H^7 \\ CH^2.C^2H^5 \end{matrix}$ a été obtenu par l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de cumyle ; c'est un liquide plus léger que l'eau, bouillant à 205-208°. Il se forme en même temps des produits de condensation, bouillant à une température plus élevée.

Sur la constitution de l'acide vératrique ; par M. W. KORNER (2).

Fondu avec un excès de potasse, l'acide vératrique fournit de l'*acide protocatéchique*. Chauffé à 160° avec de l'acide iodhydrique, il donne de même l'acide protocatéchique, avec une petite quantité d'acide méthylprotocatéchique, et de l'iodure de méthyle. L'acide vératrique est donc de l'*acide diméthylprotocaté-*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 581. — Corresp. italienne.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 582.

chique $C^6H^3\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^2\\COOH\end{matrix}\right.$, et le vératrol, qui en dérive par la distillation sèche est de la *diméthylpyrocatéchine* $C^6H^4(OCH^3)^2$.

L'acide diméthylprotocatéchique, obtenu par la méthylation de l'acide protocatéchique, fond à 179° et est identique avec l'acide vératrique. Cette méthylation fut obtenue par l'action de l'iodure de méthyle et de la potasse sur l'acide protocatéchique dissous dans l'alcool méthylique ; commé produit intermédiaire, on obtient la vératrate de méthyle, qui fond à 58°.

Ni l'acide vératrique ni le vératrol ne sont colorés par le chlorure ferrique. M. Koelle a bien obtenu par la distillalion sèche de l'acide diméthylprotocatéchique un produit colorable par le chlorure ferrique ; mais cela peut tenir à la présence d'acide monométhylé ou bien à une transformation isomérique du vératrol en $C^6H^3.CH^3\left\{\begin{matrix}OH\\OCH^3\end{matrix}\right.$. L'auteur a entrepris des recherches sur de semblables transformations ainsi que sur les isomères de l'acide vératrique.

Sur le santonate d'éthyle ; par M. Fausto SESTINI (1).

Le santonate d'argent fut maintenu en ébullition avec de l'iodure d'éthyle ; l'excès de ce dernier fut ensuite distillé et le residu agité avec de l'éther. Le santonate d'éthyle se produit aussi par l'action de HCl gazeux sur une solution alcoolique d'acide santonique ; mais dans ce cas l'éthérification est incomplète et la purification plus difficile. La santonate d'éthyle cristallise dans l'éther en prismes fusibles à 88-89°. Il se dissout dans l'acide azotique froid et s'en sépare de nouveau lentement par l'addition d'eau. A la longue, la solution nitrique se décompose et l'eau en sépare alors de l'acide santonique.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Influence de l'étain et du phosphore sur les propriétés du cuivre ; par M. HAMPE (2).

D'après Karsten, une teneur de 0,3 % d'étain n'altère pas la tenacité du cuivre à froid, mais elle le rend cassant à chaud. Les

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 582.— Corresp. italienne.
(2) *Bau- und Hüttenm. Zeitung*, t. XXXV, p. 158.

expériences de l'auteur établissent que la présence de l'étain, dans la proportion de 0,1 à 1 % est sans influence notable sur la ductilité du cuivre à chaud aussi bien qu'à froid. Les alliages plus riches en étain ont une tendance à acquérir une texture cristalline; cependant leur malléabilité n'est pas fortement affectée si le premier martelage est fait avec précaution.

Il est à remarquer que dans l'affinage du cuivre, il se produit un dégagement de gaz (oxyde de carbone, hydrogène, hydrogène carboné) pendant l'opération du brassage avec la perche et qu'une partie de ces gaz sont retenus par le cuivre après sa réduction complète, le rendent poreux et diminuent sa malléabilité à froid; on remédie en partie à cet inconvénient en n'enlevant pas tout l'oxygène au cuivre. Mais on éviterait plus complétement la porosité du cuivre si l'on ne produisait pas de gaz absorbables pendant l'affinage. L'emploi du phosphore remplit parfaitement ce but. Le phosphore enlève tout l'oxygène sans dégagement de gaz et la présence d'un petit excès de phosphore dans le cuivre n'a pas d'influence nuisible. Le cuivre ainsi affiné est parfaitement homogène, à cassure, non pas grenue comme celle du cuivre raffiné ordinaire, mais pleine et souvent fibreuse (*staenglich*). Lorsqu'on projette du phosphore sur du cuivre fondu, il y produit une vive agitation qui persiste quelque temps après sa disparition; il se forme par le refroidissement une légère couche de scorie qui se détache aisément du métal. La densité du cuivre raffiné au phosphore est 8,924, celle du cuivre raffiné ordinaire est de 8,591 à 8,690. Le cuivre au phosphore est plus tenace et plus ductile, seulement le degré de ductilité n'est pas très-constant, ce qui tient à ce qu'une partie plus ou moins considérable de phosphore ajouté brûle sans utilité à la surface du métal fondu. L'addition de phosphure de cuivre au lieu de phosphore donnerait certainement de meilleurs résultats.

Analyses de terres à porcelaine et à convertes de la Chine; par M. W. KALMANN (1).

Ces terres sont originaires de Kin-Kiang, en Chine. Les terres à porcelaine ont donné à l'analyse les résultats suivants :

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXX, p. 445.

tiennent que de l'alizarine résistent presque complétement, tandis que toutes celles qui contiennent de la purpurine étaient plus ou moins dégradées, selon la proportion de purpurine qu'elles contiennent ; celles obtenues par la purpurine seule étaient enlevées complétement.

Sur le bleu d'indigo vapeur ; par M. Ch. ZÜRCHER (1).

Une couleur remplissant les conditions d'un tel bleu doit contenir, outre l'épaississant de l'indigo, un corps réducteur et une substance neutre à froid et devenant alcaline à la température du vaporisage. M. E. Schlumberger avait proposé pour cela l'emploi du cyanure de potassium ; mais ce réactif, outre son prix élevé, constitue un poison énergique. L'auteur a reconnu que les bicarbonates alcalins, dont l'alcalinité s'accentue beaucoup à 70 ou 80° donnent alors des carbonates neutres susceptibles de dissoudre l'indigo blanc.

Une couleur formée de 1 litre d'eau de gomme neutre, 250 grammes d'oxyde stanneux en pâte, 100 grammes bicarbonate de soude et 300 grammes indigo broyé à 20 % ne se réduit pas à froid ; mais à chaud la réductions s'opère et l'indigo blanc se dissout. Appliquée sur tissu, la couleur ne se réduit que quand le vaporisage est très-humide, aussi cette réduction n'a-t-elle pas lieu dans les cuves à vaporisage ordinaires ; mais elle a lieu facilement dans les cuves à chlorer à la vapeur. Les échantillons imprimés sortent de ces cuves avec la couleur jaune verdâtre des dissolutions d'indigo blanc.

Le problème des bleus d'indigo vapeur ne sera complétement résolu que, lorsqu'on aura trouvé une bonne disposition pour le vaporisage humide.

Note sur l'application de l'éosine (2).

Teinture de la laine. — Le meilleur moyen consiste à employer l'alun, 20 grammes pour 1 kilogramme de laine. On plonge la laine humide dans le bain d'alun froid, puis on ajoute la dissolution d'éosine en chauffant graduellement jusqu'à l'ébullition.

(1) *Moniteur de la teinture*, t. IV, p. 101, extrait du *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.*

(2) *Moniteur de la teinture*, t. IV, p. 163.

Avec 45 grammes d'éosine par kilogramme de laine, on obtient une nuence très-riche et bien nourrie, qui dépasse en fraîcheur et en intensité les rouges de cochenille.

Teinture de la soie. — On emploie des bains savonneux et l'acide acétique. Le bain de savon contient la couleur; on y ajoute peu à peu l'acide acétique et on y lisse les soies en chauffant jusqu'à 50°. On avive ensuite dans une solution *très-faible* d'acide acétique.

Teinture du coton. — Le coton est mordancé avec du stéarate de plomb en le passant successivement dans un bain de savon et dans un bain d'acétate de plomb. On rince et teint dans un bain tiède d'éosine.

Impression en éosine. — Sur soie et sur laine, on imprime l'éosine épaissie par la gomme et on fixe par une légère vaporisation. Pour le coton, les moyens employés pour l'impression des couleurs d'aniline ne réussissent pas, l'éosine ne se combinant pas avec les mordants habituels et ne donnant pas de belles teintes avec l'albumine et la caséine.

On imprègne le coton d'un mordant d'étain (sel d'étain ou stannate de soude), puis on imprime l'éosine épaissie par la gomme et additionnée d'arsénite d'alumine. On vaporise et on lave.

Ou bien on charge le coton d'oxyde de plomb et on imprime une solution savonneuse et épaissie d'éosine.

Enfin on peut plaquer le tissu à la gélatine puis imprimer avec l'éosine épaissie et additionnée de tannin.

Les impressions à l'éosine ne peuvent être savonnées et elles sont moins solides à la lumière que les teintures.

Eosine à l'alcool ou *primerose.* — Elle se distingue de l'éosine ordinaire par des tons plus bleus et en ce qu'elle ne se dissout pas dans l'eau, mais seulement dans l'alcool faible, rendu alcalin par le carbonate de soude. La solution est facile au bain-marie dans les proportions suivantes : éosine 10 grammes, eau 100 grammes, alcool 100 grammes, cristaux de soude 1 gramme. Il faut employer cette solution à chaud, car elle laisse déposer de la matière par le refroidissement.

Revue des Brevets français.

109921. — *Carbonisation de toute matière végétale contenue*

dans la laine ou les chiffons de laine. — MICHEL, repr. par Armengaud aîné ; 12 octobre.

La laine est amenée à l'aide de petits chariots dans une chambre close chauffée à 30 ou 40° et dans laquelle se répandent des vapeurs d'acide chlorhydrique dégagées par une solution de cet acide. Le contact dure 2 à 3 heures, après quoi la matière végétale est complètement désagrégée, tandis que la laine reste intacte.

109925. — *Système de traitement de la fonte et du fer pour leur faire acquérir les propriétés de l'acier fondu,* — Ve ROY, repr. par Feuillat, 14, rue Ferrandière, Lyon ; 17 octobre 1875.

La fonte ou le fer sont fondus avec du sel ammoniac, des cristaux de soude, du manganèse et de l'oxyde rouge de fer.

109930. — *Composition propre au lavage des étoffes.* — VAN BAERLE, repr. par Armengaud jeune; 12 octobre.

A 100 kilogrammes de savon fabriqué court et clair, encore chaud, on ajoute 6 à 8 % de résine ou d'huile ; le lendemain on y ajoute un mélange de silicate à 35° Baumé et de lessive de soude marquant 18 à 28° suivant que le savon est plus ou moins noir. En opérant ainsi, on peut incorporer au savon trois fois plus de silicate qu'on ne le faisait jusqu'à présent. A ce mélange, on peut également ajouter de la fécule.

109944. — *Procédé de tannage expéditif des peaux et des cuirs.* — DELHORT, 57, boulevard Gazzino, Marseille ; 26 octobre.

L'auteur fait arriver à l'aide de pompes, du gaz épuré dans les cuves contenant avec les peaux de l'eau et du tannin, additionné de levain fait de fleur de farine, seigle et orge, ramolli par le chlorure de chaux.

109960. — *Procédé de blanchiment des fibres et tissus d'origine végétale.* — TESSIÉ DU MOTAY, repr. par Armengaud jeune, 23, boulevard de Strasboug, 16 octobre 1875.

L'action des acides oxygénés du chlore, suivie de celle de l'acide sulfureux ou des sulfites, modifie les fibres végétales, les rend solubles dans les alcalis et plus facilement oxydables par les permanganates et perchromates. Cette double action s'exerce principalement sur la matière colorante grise du lin, du chanvre, du china-grass et du coton. C'est là le principe de la méthode

brévetée par l'auteur, méthode dont l'application nécessite les opérations suivantes.

1° Traitement par une lessive alcaline bouillante, renfermant 5 à 15° % de savon ou d'alcali; ce traitement varie de 2 à 10 heures;

2° Action d'un bain chaud (40°) ou froid contenant 0,5 à 5 % d'un acide oxygéné quelconque du chlore. Immersion variant de 1 à 10 heures.

3° Action d'un bain froid d'acide sulfureux ou de 5 à 20 % d'un sulfite;

4° Traitement alcalin semblable au premier;

5° Même traitement que le 2°, suivi d'un nouveau traitement à l'acide sulfureux, semblable à 3°;

6° Action d'un des agents d'oxydation et de blanchiment, permanganates ou perchromates (à 1 à 5 % durant 1/2 heure à 6 heures).

109961. — *Procédé de blanchiment des laines et soies de toute origine.* — Tessié du Motay, repr. par Armengaud jeune; 16 octobre.

Le principe de ce procédé repose sur l'action alternative des agents oxydants chauds, des lessives chaudes ou froides, des sulfites ou des bisulfites alcalins, d'acide sulfureux liquide ou gazeux.

109966. — *Nouveaux produits destinés à apprêter les étoffes.* — Blieck frères, repr. par Armengaud aîné, 45, rue Saint-Sébastien; 20 octobre.

Ces produits résultent de l'action du chlorure de calcium sur la matière amylacée; ils se présentent sous trois formes différentes suivant le mode de préparation.

1° Par l'action de 8 parties de chlorure de calcium marquant 34° B., sur 1 partie de fécule, on obtient un produit gélatineux, translucide, inodore et blanc. Il sert spécialement aux tissus de laine, soie, coton, laine et soie.

2° L'action de 2 p. de chlorure de calcium marquant 36° sur 1 p. de fécule donne un produit élastique très-ferme qui se réduit en poudre fine sous le laminoir. Pour tissus de coton et de lin.

3° Le 3e produit est liquide, incolore et transparent; il résulte de l'action du chlorure de calcium à une température de 210°, sous pression; la fécule s'est transformée en dextrine.

Clichy.—Imprimerie Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnières, (1599, 1-1.)
Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 15 DÉCEMBRE 1876.

Présidence de M. Gautier.

Sont nommés membres résidants : MM. E. VARENNE, au collége Sainte-Barbe, GEORGES (Aîné), rue de Poissy, n° 8, VIDAU, pharmacien major de 2e classe, professeur agrégé au Val-de-Grâce.

Sont nommés membres non résidants : MM. BRETONNIÈRE, teinturier à Laval ; le Dr ELWYN WALLER, élève des mines au collége de Colombia à New York, P. Townsend AUSTEN, Box, 130, Stapleton. Staten Island.

La Société reçoit : *Études sur les applications de l'acide salicylique*, par A. SCHLUMBERGER, chimiste à Bruxelles.

M. Friedel présente au nom de M. MONIER, de Genève, des tableaux d'analyse chimique.

M. GAUTIER expose ses recherches sur la falsification des vins, qui comprennent la coloration artificielle des vins, le plâtrage, l'altération produite par le collage, le mouillage et le mutage des vins.

M. TERREIL rend compte d'un procédé qui permet d'analyser rapidement les vins.

M. DELACHANAL a trouvé dans un résidu de la distillation du zinc, de provenance inconnue, une certaine quantité de gallium.

M. LECOQ DE BOISBAUDRAN a remarqué que dans le grillage de la blende, il reste du gallium et de l'indium que l'on peut extraire du résidu en traitant celui-ci par une quantité insuffisante d'acide sulfurique qui détermine la formation de sulfate de zinc commercial ; le gallium et l'indium restent dans la partie insoluble.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Préparation et propriétés des chlorures, bromures et oxyde d'or ; par M. J. THOMSEN (1).

Chlorure intermédiaire $Au^2Cl^4 = AuCl^3.AuCl$. — On l'obtient facilement par l'action du chlore sur l'or pulvérulent (précipité par SO^2) séché à 170°. La combinaison se fait avec énergie et il suffit de chauffer un instant l'or pour que la réaction s'établisse. Il se sublime un peu de chlorure $AuCl^3$ en cristaux lamellaires, mais la majeure partie se transforme en chlorure Au^2Cl^4. La quantité de chlore ainsi absorbée est d'un peu plus de 2 atomes (2at,087) pour 1 at. d'or. Le chlorure $AuCl^3.AuCl$ est un corps dur, d'un rouge foncé, qui se laisse facilement pulvériser. Il est très-hygroscopique. L'eau le dédouble en $AuCl^3$ et $AuCl$ qu'on peut séparer en filtrant aussitôt. Par une action plus longue de l'eau, le sous-chlorure lui-même est décomposé en donnant du chlorure $AuCl^3$ et de l'or métallique.

Chlorure anhydre $AuCl^3$. — On obtient très-facilement le chlorure *neutre* $AuCl^3$ par la décomposition de Au^2Cl^4 par l'eau. Une solution étendue de chlorure neutre se décompose en partie par l'évaporation, mais une solution concentrée peut être facilement évaporée en laissant un résidu de chlorure anhydre. Pour préparer celui-ci, on traite Au^2Cl^4 par une petite quantité d'eau, de manière à obtenir une solution sirupeuse ; on chauffe doucement pour faciliter la décomposition de Au^2Cl^4, puis on laisse déposer l'or métallique et on décante le liquide sirupeux dans une capsule, où on l'évapore, en ayant soin de ne pas par surchauffer les parois et de ne pas faire bouillir, tout en poussant l'évaporation assez vi'e. On achève la dessiccation dans une étuve à 150°. On obtient ainsi une masse cristalline de $AuCl^3$ *anhydre*. Ce corps est très-hygrométrique et se dissout dans l'eau avec élévation de température.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. XIII, p. 337.

Chlorure hydraté $AuCl^3+2H^2O$. — Si, dans l'opération précédente, on pousse seulement l'évaporation jusqu'à formation d'une pellicule cristalline et qu'on abandonne ensuite le résidu à l'air sec, il s'y produit des faisceaux de cristaux cassants, de couleur orange. Ces cristaux sont solubles dans $^1/_{12}$ de leur poids d'eau et constituent l'hydrate $AuCl^3.2H^2O$.

Chlorure aureux AuCl. — Il se produit par l'action d'une température de 185° sur le trichlorure anhydre.

Bromure intermédiaire $Au^2Br^4=AuBr^3.AuBr$. — On l'obtient en traitant l'or pulvérulent par un excès de brome. Cet excès s'étant évaporé, il reste une masse cassante noire qui, pulvérisée, n'absorbe plus que fort peu de brome.

La quantité de brome ainsi combinée est de 2 at. 06 pour 1 atome d'or.

Le bromure Au^2Br^4 n'est pas déliquescent. Il se décompose déjà à 115° en brome et protobromure. Il se dissout lentement dans l'eau, avec absorption de chaleur, en se dédoublant en $AuBr^3$ et AuBr. L'éther le dédouble de même, en dissolvant le tribromure. Le protobromure lui-même se dédouble lentement, par l'eau ou l'éther, en tribromure et or métallique.

Tribromure anhydre $AuBr^3$.— On évapore rapidement, à basse température, la solution éthérée de $AuBr^3$; le tribromure reste sous la forme d'une croûte cristalline noire, formée de cristaux réguliers microscopiques. On expose ce produit sur de la chaux et finalement dans une étuve à 70°, après l'avoir pulvérisé. Ainsi obtenu, le bromure $AuBr^3$ forme une poudre brun foncé, non déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'éther; les solutions sont presque noires et beaucoup moins stables que celles du trichlorure; elles présentent toujours, même étendues, une certaine viscosité.

Traitée par SO^2, la solution aqueuse de $AuBr^3$ se décolore d'abord, en produisant AuBr, puis il se forme un précipité d'or, qui est toujours pulvérulent.

Bromhydrate de tribromure $AuBr^4H+5H^2O$. — On arrose l'or pulvérulent de brome; puis, la combinaison terminée, une molécule d'acide bromhydrique de 1,38 de densité pour 1 atome d'or (soit poids pour poids, de la concentration indiquée). Le mélange s'échauffe; après quelque temps, on décante la solution qu'on abandonne dans un endroit frais. Il s'y dépose alors des aiguilles aplaties, de 3 à 4 centimètres de longueur, d'un rouge cinabre

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Préparation et propriétés des chlorures, bromures et oxyde d'or ; par M. J. THOMSEN (1).

Chlorure intermédiaire $Au^2Cl^4 = AuCl^3.AuCl$.—On l'obtient facilement par l'action du chlore sur l'or pulvérulent (précipité par SO^2) séché à 170°. La combinaison se fait avec énergie et il suffit de chauffer un instant l'or pour que la réaction s'établisse. Il se sublime un peu de chlorure $AuCl^3$ en cristaux lamellaires, mais la majeure partie se transforme en chlorure Au^2Cl^4. La quantité de chlore ainsi absorbée est d'un peu plus de 2 atomes (2 at,087) pour 1 at. d'or. Le chlorure $AuCl^3.AuCl$ est un corps dur, d'un rouge foncé, qui se laisse facilement pulvériser. Il est très-hygroscopique. L'eau le dédouble en $AuCl^3$ et AuCl qu'on peut séparer en filtrant aussitôt. Par une action plus longue de l'eau, le sous-chlorure lui-même est décomposé en donnant du chlorure $AuCl^3$ et de l'or métallique.

Chlorure anhydre $AuCl^3$. — On obtient très-facilement le chlorure *neutre* $AuCl^3$ par la décomposition de Au^2Cl^4 par l'eau. Une solution étendue de chlorure neutre se décompose en partie par l'évaporation, mais une solution concentrée peut être facilement évaporée en laissant un résidu de chlorure anhydre. Pour préparer celui-ci, on traite Au^2Cl^4 par une petite quantité d'eau, de manière à obtenir une solution sirupeuse; on chauffe doucement pour faciliter la décomposition de Au^2Cl^4, puis on laisse déposer l'or métallique et on décante le liquide sirupeux dans une capsule, où on l'évapore, en ayant soin de ne pas par surchauffer les parois et de ne pas faire bouillir, tout en poussant l'évaporation assez vi'e. On achève la dessiccation dans une étuve à 150°. On obtient ainsi une masse cristalline de $AuCl^3$ *anhydre*. Ce corps est très-hygrométrique et se dissout dans l'eau avec élévation de température.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. XIII, p. 337.

Chlorure hydraté $AuCl^3+2H^2O$. — Si, dans l'opération précédente, on pousse seulement l'évaporation jusqu'à formation d'une pellicule cristalline et qu'on abandonne ensuite le résidu à l'air sec, il s'y produit des faisceaux de cristaux cassants, de couleur orange. Ces cristaux sont solubles dans $^1/_{12}$ de leur poids d'eau et constituent l'hydrate $AuCl^3.2H^2O$.

Chlorure aureux AuCl. — Il se produit par l'action d'une température de 185° sur le trichlorure anhydre.

Bromure intermédiaire $Au^2Br^4=AuBr^3.AuBr$. — On l'obtient en traitant l'or pulvérulent par un excès de brome. Cet excès s'étant évaporé, il reste une masse cassante noire qui, pulvérisée, n'absorbe plus que fort peu de brome.

La quantité de brome ainsi combinée est de 2 at. 06 pour 1 atome d'or.

Le bromure Au^2Br^4 n'est pas déliquescent. Il se décompose déjà à 115° en brome et protobromure. Il se dissout lentement dans l'eau, avec absorption de chaleur, en se dédoublant en $AuBr^3$ et AuBr. L'éther le dédouble de même, en dissolvant le tribromure. Le protobromure lui-même se dédouble lentement, par l'eau ou l'éther, en tribromure et or métallique.

Tribromure anhydre $AuBr^3$. — On évapore rapidement, à basse température, la solution éthérée de $AuBr^3$; le tribromure reste sous la forme d'une croûte cristalline noire, formée de cristaux réguliers microscopiques. On expose ce produit sur de la chaux et finalement dans une étuve à 70°, après l'avoir pulvérisé. Ainsi obtenu, le bromure $AuBr^3$ forme une poudre brun foncé, non déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'éther; les solutions sont presque noires et beaucoup moins stables que celles du trichlorure; elles présentent toujours, même étendues, une certaine viscosité.

Traitée par SO^2, la solution aqueuse de $AuBr^3$ se décolore d'abord, en produisant AuBr, puis il se forme un précipité d'or, qui est toujours pulvérulent.

Bromhydrate de tribromure $AuBr^4H+5H^2O$. — On arrose l'or pulvérulent de brome; puis, la combinaison terminée, une molécule d'acide bromhydrique de 1,38 de densité pour 1 atome d'or (soit poids pour poids, de la concentration indiquée). Le mélange s'échauffe; après quelque temps, on décante la solution qu'on abandonne dans un endroit frais. Il s'y dépose alors des aiguilles aplaties, de 3 à 4 centimètres de longueur, d'un rouge cinabre

foncé, cassantes et stables, qu'on sépare et qu'on sèche à 20°, à l'air sec. Ce corps est inaltérable à l'air ; à 27°, il fond dans son eau de cristallisation, qu'il ne perd ni sur la chaux ni sur l'acide sulfurique.

Bromure aureux AuBr. — Le bromhydrate précédent, chauffé avec précaution, perd son eau et son acide bromhydrique. Le tribromure qui reste, étant chauffé à 115°, après pulvérisation, se transforme en un produit gris jaunâtre, d'un toucher onctueux. C'est le bromure aureux, qui est insoluble dans l'eau ; la chaleur le dédouble facilement en brome et or métallique. L'acide bromhydrique le dédouble en or et tribromure d'or.

Hydrate aurique.—A une solution étendue de trichlorure neutre d'or (1 moléc. $AuCl^3$ pour 800 H^2O) on ajoute 3 molécules de soude. La solution devient d'abord jaune, puis brun foncé ; l'addition de sulfate de sodium en précipite alors l'hydrate aurique, avec l'aspect de l'hydrate ferrique. On lave le précipité d'abord par décantation, puis sur le filtre, après quoi on le chauffe avec de l'acide nitrique et on le lave de nouveau à l'eau.

L'hydrate aurique est brun foncé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide bromhydrique étendu, plus difficilement dans HCl étendu.

Sur quelques combinaisons du vanadium ; par M. B.-W. GERLAND (1).

Sulfate de tétroxyde de vanadium. *Modification insoluble* $Va^2O^4.3SO^3.4H^2O$.—La solution sulfurique d'anhydride vanadique, traitée par un agent réducteur (SO^2 acide oxalique, HCl alcool) abandonne par l'évaporation un résidu sirupeux bleu qui, si l'on chauffe plus longtemps, ou bien si l'on y ajoute de l'acide sulfurique concentré, fournit de fines aiguilles bleu clair ; l'eau-mère ne retient alors que des traces de vanadium. Ces cristaux ne se dissolvent que très-lentement dans l'eau pure, encore plus difficilement dans l'alcool faible. L'eau bouillante les dissout. Exposés à l'air, ils tombent en déliquescence et fournissent une masse bleue de la consistance du miel.

Modification soluble $Va^2O^4.3SO.15H^2O$. — On l'obtient lorsqu'on traite par l'alcool fort la solution sulfurique du sel précédent, évaporée à consistance sirupeuse. L'alcool dissout l'excès

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 869.

solution de sucre, fixé sous forme de boules à des fils de platine et calciné fortement. Pour annuler sensiblement l'effet absorbant de ces boules, on les a laissées refroidir dans du gaz carbonique, avant de les introduire dans le mélange gazeux. Quand le volume de ce dernier ne subissait plus de diminution, on mettait fin à l'expérience, on déterminait par absorption la quantité d'acide carbonique produit et on soumettait le résidu à l'analyse eudiométrique.

Nous ne pouvons reproduire ici les nombreux résultats numériques obtenus par l'auteur, et nous ne donnerons que les conclusions : la présence de l'oxyde de carbone dans les mélanges d'hydrogène et d'oxygène n'annule pas l'action du platine, mais ne fait que la ralentir. L'oxyde de carbone est oxydé de préférence, et ce n'est qu'après la disparition de ce gaz que des proportions un peu notables d'hydrogène sont brûlées; on peut donc dire que, dans les conditions indiquées, l'oxyde de carbone possède pour l'oxygène une affinité plus forte que l'hydrogène ; le rapport des quantités des deux gaz qui sont oxydées ne varie pas d'une manière continue, mais par sauts brusques, et de telle façon que les quantités de gaz oxydées dans des laps de temps déterminés sont dans des rapports moléculaires simples.

La loi de Bunsen, qui régit les oxydations rapides par détonation de mélanges gazeux, s'applique donc aussi à l'oxydation lente ; mais, tandis que dans ce dernier cas l'oxyde de carbone est oxydé de préférence, dans l'oxydation rapide, l'hydrogène est brûlé en plus grande proportion.

Le rapport entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène, dans le mélange gazeux du moins, tant que ce rapport ne dépasse pas certains limites, paraît être sans influence sur les affinités relatives des deux gaz. La présence de l'azote augmente l'affinité de l'oxyde de carbone et diminue celle de l'hydrogène pour l'oxygène. Si l'on absorbe le gaz carbonique au fur et à mesure qu'il se forme, l'oxyde de carbone s'oxyde de même en proportion relativement plus forte que l'hydrogène. Enfin, l'élévation de température agit d'une manière inverse, en accroissant l'affinité de l'hydrogène pour l'oxygène, comparée à celle de l'oxyde de carbone pour le même gaz.

les sels de baryum et de potassium forment des cristaux lamellaires transparents, anhydres (1).

Le sulfate diéthylique, de même que l'acide qui en dérive sous l'influence de l'eau, fournissent du mercaptan lorsqu'on les chauffe avec une solution de sulfhydrate de potassium. Cette réaction démontre que le composé sulfurique en question est bien le sulfate diéthylique.

Iséthionate éthylique $C^2H^4(OH).SO^3C^2H^5$. — On le prépare en faisant passer des vapeurs d'anhydride sulfurique dans de l'alcool ou de l'éther absolu, et on le purifie d'après la méthode indiquée par Wetherill. C'est un liquide oléagineux, légèrement jaunâtre, d'une densité de 1,12. Il produit sur le papier des taches transparentes qui disparaissent après peu de temps. On peut le distiller en prenant de grandes précautions; vers 110 à 120° il passe des gouttes oléagineuses qui offrent la composition de l'éther non distillé, mais si l'on élève la température vers 130-140°, il se forme du gaz sulfureux, de l'alcool et d'autres produits.

Il est insoluble dans l'eau, qui le décompose à la longue, plus rapidement lorsqu'on chauffe; la solution est très-acide et fournit des sels bien caractérisés que l'auteur n'a pas étudiés plus spécialement (probablement des iséthionates).

Chauffé avec une solution de sulfhydrate de potassium, l'éther iséthionique fournit du mercaptan, mais dans les mêmes conditions, l'acide qui résulte de sa décomposition par l'eau n'en donne pas. L'action de l'eau et du sulfhydrate de potassium caractérise nettement les deux éthers isomériques.

L'auteur a étudié aussi l'action de la chlorhydrine sulfurique sur d'autres alcools et sur quelques phénols.

Sulfate de méthyle $SO^4(CH^3)^2$. — On le prépare comme sulfate diéthylique, auquel il ressemble en tous points. L'eau froide le dédouble en alcool et en un acide $SO^4(CH^3)H$ (acide méthylsulfurique ?).

Sulfate de propyle $SO^4(C^3H^7)^2$. — Il ressemble au sulfate d'éthyle et se prépare comme lui. L'acide qui résulte de sa décomposition par l'eau fournit un sel *barytique* $(SO^4C^3H^7)^2Ba$ en tables

(1) L'auteur ne dit rien sur la nature de cet acide, il est cependant probable que ce n'est autre que l'acide éthylsulfurique, car, comme nous l'indiquerons plus loin, le sulfhydrate potassique le transforme en mercaptan. Ajoutons cependant que l'éthylsulfate de baryum renferme 1 molécule d'eau de cristallisation. (*Rédaction.*)

s'expliquer, comme ces derniers, par la formation intermédiaire d'un anhydride.

Si l'on substitue l'alcool méthylique à l'alcool éthylique pour dissoudre l'ammoniaque, il se forme l'oxamate de méthyle.

L'auteur ne continue pas ces recherches.

Sur les éthers de l'acide sulfurique; par **M. MARJA MAZUROWSKA** (1).

Wetherill, en traitant l'éther par l'anhydride sulfurique, a obtenu un liquide possédant la composition du sulfate d'éthyle $SO^4 (C^2H^5)^2$; Baumstark avait préparé par l'action de l'oxychlorure de sulfuryle (chlorhydrine sulfurique) $Cl\text{-}SO^2\text{-}OH$ sur l'alcool une substance analogue, qu'il avait considérée comme étant identique avec le composé de Wetherill. Or, d'après les recherches de l'auteur, ces deux corps ne sont qu'isomériques, le premier constituant l'iséthionate d'éthyle et le second le sulfate diéthylique.

$$C^2H^4 < \begin{matrix} SO^3.C^2H^5 \\ OH \end{matrix} \qquad SO^2 < \begin{matrix} OC^2H^4 \\ OC^2H^5 \end{matrix}$$

Sulfate diéthylique $SO^4 (C^2H^5)^2$.—On ajoute peu à peu à 2 molécules d'alcool éthylique absolu, 1 molécule de chlorhydrine sulfurique ; la réaction est vive, il se dégage des vapeurs d'eau et de gaz chlorhydique, et le résidu constitue un liquide jaunâtre. Celui-ci est soluble en toutes proportions dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, la benzine ou le chloroforme, ce qui permet de le débarrasser de l'excès d'alcool ; à la fin, on chauffe le liquide au bain-marie pour chasser l'acide chlorhydrique dissous, en évitant toutefois le contact du produit avec les vapeurs aqueuses, et on le sèche dans l'air sec. Ainsi préparé, le sulfate diéthylique constitue un liquide jaunâtre, sirupeux, inodore, neutre, possédant une densité de 1,24. Chauffé au-dessus de 100°, il se décompose et donne du charbon. Sous pression réduite, on parvient à le distiller sans qu'il se forme du charbon, mais on le décompose : le produit qui passe à la distillation contient de l'alcool, une petite quantité de gaz sulfureux et de l'iséthionate d'éthyle.

Le sulfate diéthylique se dissout en toute proportion dans l'eau en se décomposant et donnant un acide $SO^4 (C^2H^5) H$, dont

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XIII, p. 158.

solide de couleur foncée, très-difficile à purifier. L'eau le dédouble en nitrophénol et acide *nitrophénolsulfureux*, dont le sel de *baryum* forme des cristaux orangés de la formule.

$$C^6H^3(AzO^2)<^{O}_{SO^3}>Ba + 2H^2O$$

Thymol.— Le produit de la réaction de ce phénol sur la chlorhydrine sulfurique est un liquide sirupeux rouge qui, à l'air, se transforme en une mousse épaisse, soluble dans l'alcool et l'éther, décomposable par l'eau. Cette dernière solution saturée de carbonate barytique fournit un sel de baryum en aiguilles brillantes, incolores, renfermant

$$[C^{10}H^{12}(OH)SO^3]^2Ba + 2H^2O.$$

Sur l'action du brome sur l'acide lactique; par M. E. KLIMENKO (1).

Le brome n'agit pas à froid sur l'acide lactique ; lorsqu'on chauffe le mélange, il ne se dégage qu'une petite quantité d'acide bromhydrique et la majeure partie du brome se volatilise sans avoir agi. Si l'on dissout l'acide lactique dans l'éther, la réaction s'accomplit au contraire très-facilement ; la température s'élève et on est obligé de refroidir. Le produit contient une notable proportion de bromure d'éthyle (l'auteur en a obtenu une quantité égale à celle de l'acide lactique employé). Après la distillation de l'éther et du bromure d'éthyle, il reste un liquide qui laisse déposer à la longue des cristaux ; le liquide traité par l'eau fournit une huile qui se solidifie après quelque temps. La masse solide, purifiée par le lavages à l'eau, par compression et cristallisation dans l'acool chaud, se présente sous la forme de petites aiguilles groupées concentriquement, fusibles à 95-97° et se solidifiant de nouveau à 90°. Ce composé est neutre, mais il offre une odeur agréable d'abord, piquante ensuite. Il est très-soluble dans l'éther et s'y dépose en grands prismes rhombiques.

L'analyse lui assigne la formule $C^5H^5Br^3O^3$ qu'on peut dédoubler en C^2HBr^3O et $C^3H^4O^2$, c'est-à-dire en bromal et lactide ; le bromal provient de l'action du brome sur l'alcool, formé lui-même par le dédoublement de l'éther sous l'influence de l'acide bromhydrique.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XIII, p. 98, et *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 937.

On peut en effet préparer synthétiquement se composé en unissant le bromal à la lactide : on traite l'alcool par le brome d'après la méthode de Lœwig et on ajoute au bromal brut de l'acide lactique sirupeux; ce mélange chauffé au bain-marie laisse déposer des cristaux identiques avec le composé décrit plus haut. Celui-ci doit par conséquent être considéré comme une sorte d'éther, comme du lactate de bromal; l'auteur lui donne le nom de *lactide-bromal.*

La potasse décompose déjà à froid le lactide-bromal en donnant du bromoforme. L'amalgame de sodium en présence de l'eau en élimine la totalité du brome ; enfin si on le traite en solution éthérée par de l'amalgame de sodium, on obtient une huile lourde, d'une odeur piquante, désagréable, contenant

$$C = 24,95; H = 4,56; Br = 50,23.$$

L'auteur continue l'étude du lactide-bromal.

Sur un nouveau glycol butylique ; par M. Milan NEVOLÉ (1).

Les gaz provenant de la décomposition de l'alcool amylique par la chaleur renferme un butylène dont le bromure bout vers 158° et a servi à M. Wurtz pour la préparation du glycol butylénique qui bout à 183-184°. D'un autre côté, M. Boutlerow a découvert dans les produits de décomposition de l'alcool amylique un butylène dont le bromure bout à 147-148° et qui se combine à l'acide iodhydrique pour donner l'iodure de triméthylcarbinol; ce butylène est donc

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = CH^2$$

(*Bull.*, t. IX, p. 470).

On a envisagé le butylglycol de M. Wurtz comme correspondant à ce butylène et on lui a attribué la formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>COH\text{-}CH^2OH$$

L'auteur a préparé ce glycol en partant de l'alcool butylique de fermentation. Cet alcool a été converti en bromure de butyle et calciné; traité par la potasse alcoolique, il a fourni du butylène dont le bromure bouillait à 147-148°. Ce bromure a été transformé en

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 65 et 146.

glycol par la méthode Zeller et Huefner (t. XXIII, p. 110), qui consiste à faire bouillir le bromure avec une solution concentrée de carbonate de potasse ; seulement la réaction est d'une grande lenteur.

Le glycol obtenu bouillant à 176-178°; densité à 0°=1,0129; à 20°=1,003. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Refroidi par un mélange d'éther et d'anhydride carbonique solide, il se prend en une masse amorphe et transparente. C'est le véritable glycol primaire-tertiaire $\frac{CH^3}{CH^3}>COH—CH^2OH$ correspondant au bromure de butylène de M. Boutlerow.

Quant au glycol de M. Wurtz, correspondant au bromure bouillant à 159°, sa formule est sans doute celle du glycol deux fois secondaire $CH^3CH(OH)-CH(OH)-CH^3$.

Il suit de là que la décomposition de l'alcool amylique par la chaleur donne deux butylènes isomériques dont les bromures bouillent à 147-148° et à 159°.

Oxydation du glycol butylique. — La butylglycol ci-dessus, oxydé par le permanganate, n'a donné qu'un mélange de carbonate et d'acétate de potassium. L'acide azotique étendu n'agit qu'à chaud ; si l'on chauffe vers 90° il se sépare une couche huileuse. Le produit formé présente une composition répondant à peu près à la formule brute $C^6H^{12}O^2$; mais ce composé ne paraît pas homogène et sa nature n'a pu encore être déterminée. L'oxydation par l'acide chromique n'a pas conduit non plus, jusqu'à présent, à des résultats précis.

Étude sur l'action de l'eau sur les glycols; par **M. M. NEVOLÉ** (1).

Carius a trouvé, en 1865, que le bromure d'éthylène est converti en aldéhyde par l'action de l'eau à 150°. M. Linnemann a observé un fait analogue avec le bromure d'isobutylène (bouillant à 148°).

L'auteur confirme ces indications, notamment pour la transformation du bromure d'isobutylène en aldéhyde isobutyliqué. Cette réaction peut être interprétée de deux manières :

1° Il se forme d'abord par élimination de 1 molécule HBr du

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 228.

butylène bromé, qui abandonne ensuite une deuxième molécule HBr par l'action de l'eau ;

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C=CHBr+H^2O=\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH\text{-}CHO+HBr$$

2° Il se forme d'abord le glycol correspondant qui, en perdant H^2O, se transforme en aldéhyde.

La première explication n'est pas fondée, car le butylène bromé, qui bout à 92-93°, ne fournit pas l'aldéhyde correspondante, lorsqu'on la chauffe à 150-200° avec de l'eau.

Pour vérifier la deuxième explication, l'auteur a étudié l'action de l'eau sur le butylglycol primaire tertiaire, bouillant à 176-178°. La formation d'aldéhyde isobutylique, à la température de 180-200°, a été mise hors de doute. On a également constaté la transformation du glycol ordinaire en aldéhyde, dans les mêmes conditions, seulement il faut chauffer vers 230°.

L'auteur a aussi étudié l'action de l'eau sur la glycérine. Il ne se produit une réaction qu'à 250-300°. Il ne se forme pas d'acroléine ; mais lorsqu'on distille le produit de la réaction, il passe un corps d'une odeur particulière, réduisant le nitrate d'argent ammoniacal, qui n'a pas pu être isolé. L'auteur poursuit cette étude.

Sur la transformation de l'acide paroxybenzoïque en acide salicylique ; par M. H. KUPFERBERG (1).

M. Ost a montré que le salicylate neutre de potassium se dédouble vers 210-220°, en phénol, gaz carbonique et paroxybenzoate basique de potassium, tandis que le salicylate neutre du sodium, dans les mêmes conditions, fournit du phénol, du gaz carbonique et du salicylate basique de sodium, sans paroxybenzoate (t. XXIV, p. 307, et t. XXV, p. 84). Il n'était pas arrivé à opérer la transformation inverse de l'acide paroxybenzoïque en acide salicylique. D'après les expériences de l'auteur, cette transformation est cependant possible, il est vrai seulement en partie.

Lorsqu'on chauffe le paroxybenzoate neutre de sodium à 280-295° dans un courant de gaz carbonique, il se volatilise un peu plus de phénol que ne l'indiquerait le dédoublement de la

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XIII, p. 103.

moitié de l'acide paroxybenzoïque, et d'autre part, on retrouve une quantité d'un mélange d'acides inférieure à la moitié de l'acide paroxybenzoïque employé. Ce mélange acide renferme environ 56 0/0 d'acide paroxybenzoïque. Si l'on élève la température, la proportion d'acide salicylique contenu dans les acides régénérés, diminue ; ainsi entre 300 et 320°, on ne trouve plus que 40 0/0 et entre 320 et 340°, 20 0/0 d'acide salicylique.

L'auteur continue ses recherches.

Synthèse d'une éthyldiméthylbenzine symétrique; par M. E. WROBLEVSKY (1).

En traitant la monobromoxylidine dérivée de l'isoxylène (t. XIV, p. 318), en solution alcoolique par le gaz nitreux, l'auteur a préparé un nouvel isoxylène monobromé qui bout à 204° et ne se solidifie pas à — 20° ; il offre à 20° la densité 1,362. Indépendamment de ce corps, il se forme une petite quantité d'isoxylène dibromé, bouillant à 252°, et restant encore liquide à — 20°.

L'auteur a cherché à transformer cet isoxylène monobromé en triméthylbenzine, en le traitant en présence de l'éther absolu par un mélange de sodium et de bromure ou d'iodure de méthyle; l'action est très-lente, et au bout de deux semaines d'ébullition, elle est à peu près terminée. Le produit soumis à la distillation n'a pu être dédoublé en substances à point d'ébullition constant. Si l'on remplace l'éther méthylique par le bromure ou l'iodure d'éthyle, la réaction est rapide et nette ; après un jour d'ébullition, il est facile d'isoler du produit brut un hydrocarbure de la formule :

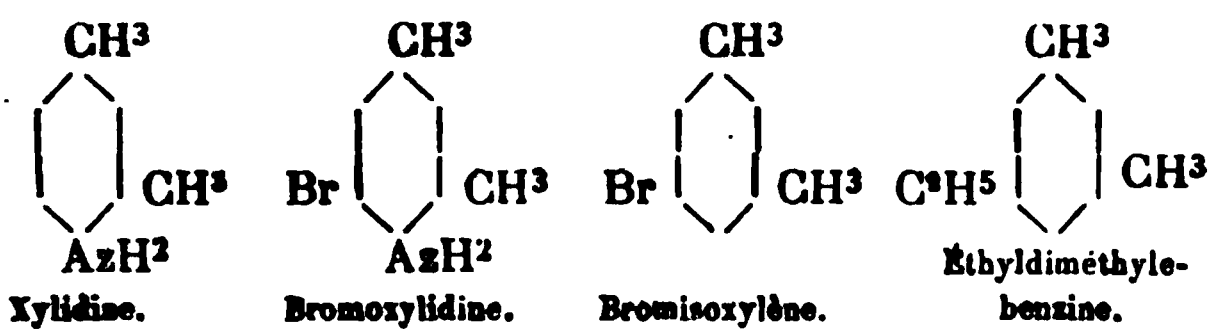
$$C^{10}H^{14} = C^6H^3(C^2H^5)(CH^3)^2$$

Cette éthyldiméthylbenzine bout à 185° et reste liquide à — 20° ; densité à 20° = 0,861. L'acide chromique la détruit entièrement, mais l'acide azotique étendu de 2 volumes d'eau la transforme, après 20 heures d'ébullition, en un mélange d'acide mésitylénique et d'acide oxyuvitique $C^9H^8O^4$.

La formation d'acides dérivés du mésitylène démontre que les trois chaînes latérales de cette éthyldiméthylbenzine sont distribuées symétriquement dans la molécule ou qu'elles occupent les places 1, 3, 5. On peut donc établir pour les dérivés de la xyli-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 495.

dine dérivée de l'isoxylène les formules schématiques suivantes, dans lesquelles le noyau benzique n'est indiqué que par un hexagone :



Xylidine. Bromoxylidine. Bromisoxylène. Éthyldiméthylebenzine.

L'auteur cherchera à préparer synthétiquement le mésitylène en remplaçant l'isoxylène monobromé par l'isoxylène mono-iodé ; la réaction sera peut-être plus nette. Dans des essais analogues sur le méta-iodotoluène, faits par M. Rymowicz, le résultat n'a pas été très-favorable. 48 grammes de méta-iodotoluène, chauffés pendant une semaine en solution éthérée avec de l'iodure de méthyle et du sodium, n'ont fourni que 2 grammes d'un hydrocarbure bouillant à 140-142°, identique avec l'isoxylène.

En terminant, l'auteur montre par plusieurs exemples que la benzine présente une grande tendance à former des dérivés trisubstitués du type du pseudocumène (1, 3, 4).

Sur les combinaisons de l'acide phtalique avec les phénols. — Fluorescéine et ses dérivés ; par M. Ad. BAEYER (1).

Après avoir rappelé la découverte des phtaléines et combinaisons analogues résultant de l'action de l'anhydride phtalique, de l'anhydride succinique, etc., sur le phénol, la résorcine, l'orcine, etc. (t. XVI, p. 185 et 377), l'auteur aborde l'histoire de la fluorescéine ou phtaléine de la résorcine. Les propriétés de ce composé et sa préparation ont plus spécialement été indiquées par un élève de l'auteur, M. Em. Fischer (t. XXIII, p. 417). Sans revenir sur ces points, nous rappellerons seulement la constitution de la fluorescéine, qui peut se représenter par la formule

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO.C^6H^3-OH \\ \\ CO.C^6H^3-OH \end{matrix} > O$$

Elle forme un hydrate $C^6H^4 < \begin{matrix} CO.C^6H^3(OH)^2 \\ CO.C^6H^3(OH)^2 \end{matrix}$ qui sera décrit plus

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIII, p. 1 à 74.

loin. Elle constitue un acide faible, ou plutôt un phénol. Son sel ammoniacal s'obtient en flocons d'un jaune rouge, d'aspect cristallin, lorsqu'on ajoute de l'alcool ammoniacal à une solution éthérée de fluorescéine ; mais ce sel est très-instable et perd déjà son ammoniaque par l'ébullition avec l'eau. Les sels alcalins de la fluorescéine sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'eau de chaux et l'eau de baryte dissolvent la fluorescéine avec une couleur jaune rouge. Les sels alcalins donnent avec une solution d'alun un précipité jaune-rouge qui cède facilement sa fluorescéine à l'éther. Les sels de plomb et d'argent sont des précipités de même couleur.

La fluorescéine contient deux hydroxyles phénoliques. — *Diacétylfluorescéine*

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO.C^6H^3—OC^2H^3O \\ CO.C^6H^3—OC^2H^3O \end{matrix} > O$$

On l'obtient par l'action de l'anhydride acétique bouillant sur la fluorescéine. Elle forme des lamelles jaunes solubles dans l'acide acétique cristallisable, d'où elles sont précipitées par l'alcool. Elle fond à 200° et est insoluble dans les alcalis, ce qui montre que la combinaison ne renferme plus de groupe hydroxylique. Elle se dissout seulement à l'ébullition dans l'alcool et dans l'esprit de bois, qui l'abandonnent par le refroidissement en fines aiguilles blanches, insolubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme. Les alcalis la saponifient facilement.

Dibenzoylfluorescéine.—On la prépare par l'action du chlorure de benzoyle à 140° sur la fluorescéine. On lave le produit à l'eau bouillante qui la laisse sous forme d'une poudre cristalline qu'on purifie par cristallisations dans l'alcool. Elle est incolore et fusible à 215° ; ses caractères sont du reste ceux du dérivé diacétique.

Éthylfluorescéine. — On chauffe à 120° le sel potassique de la fluorescéine avec deux molécules de bromure d'éthyle dissous dans 10 fois son poids d'alcool. Le liquide brun, mélangé de bromure de potassium, est étendu d'eau, additionné de carbonate de sodium pour dissoudre l'excès de fluorescéine, puis agité avec de l'éther. Celui-ci abandonne l'éther de la fluorescéine sous la forme d'une masse cristalline un peu visqueuse, qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

fluorescéine $C^{20}H^{10}O^{3}(OH)(OC^{2}H^{5})$ forme des aiguilles r, fusibles à 155-156°, et très-solubles dans l'alcool, l'es-is, la benzine, le chloroforme, qui l'abandonnent sous upeuse. L'acide sulfurique concentré la dissout avec eur jaune verdâtre fluorescente ; la solution étendue t pas fluorescente et abandonne le produit après neutra-

fluorescéine $C^{20}H^{10}O^{3}(OC^{2}H^{5})^{2}$.— On l'obtient par l'ac-omure d'éthyle en solution alcoolique sur le sel d'ar-a fluorescéine, à 120°. Elle est peu soluble dans l'éther lcool et cristallise en tables jaune clair.

tion alcoolique possède une fluorescence jaune très-e.

re de la fluorescéine. — Nous n'avons rien à ajouter à té indiqué dans le *Bulletin*, t. XXIII, p. 418.

RESCÉINE PEUT FIXER $H^{2}O$ SANS SE DÉDOUBLER.—Lorsqu'on ir la fluorescéine avec un grand excès de soude, la so-ne laisse déposer des cristaux et se colore en violet ddition d'eau à la solution violette fait revenir la couleur et les acides précipitent la fluorescéine inaltérée. L'ad-cool à la solution violette n'en change pas la couleur ; la ossède alors un spectre d'absorption offrant deux fortes e le bleu et le vert et entre le vert et le rouge. La satu-un acide y produit un précipité jaune qui se redissout lcalis avec une couleur violette, ce qui montre que la ne a éprouvé une modification. Celle-ci présente du de stabilité et résulte sans doute d'une hydratation, si ge d'après la manière dont se comporte la dinitrofluo-lans les mêmes conditions.

LEMENTS DE LA FLUORESCÉINE. — *Monorésorcine-phtaléine* $\begin{matrix}).C^{6}H^{3}(OH)^{2}\\)OH\end{matrix}$. Si l'on pousse plus loin l'action de la soude rescéine et qu'on reprenne par l'eau, on obtient une so-ne sale qui se trouble par l'addition d'un acide et laisse eu à peu des cristaux jaunâtres; les eaux-mères four-suite des lamelles nacrées incolores ou jaunes. On re-s dernières dans la soude, on neutralise par HCl, on fait uis l'on ajoute de l'alcool à la solution. Par un repos celle-ci laisse déposer des cristaux jaunâtres, mats, et

striés, qui constituent la phtaléine monorésorcinique ; les cristaux déposés en premier lieu en sont un hydrate.

La *monorésorcine-phtaléine* fond vers 200°, mais elle se décompose déjà au-dessous de cette température lorsqu'on la chauffe pendant longtemps. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les alcalis la dissolvent avec une couleur jaune. On n'en a pas pu obtenir de sels cristallisés.

Chauffée au delà de son point de fusion, elle se dédouble en fluorescéine, eau et anhydride phtalique.

L'action finale des alcalis fondus donne naissance à de la résorcine et à de l'acide benzoïque.

Action des réactifs sur la fluorescéine. — Les agents oxydants faibles sont sans action sur la fluorescéine. L'acide azotique fumant produit des dérivés nitrés. Le chlore détruit la fluorescéine délayée dans l'acide acétique; mais le brome et l'iode agissent facilement par substitution. L'acide iodhydrique fumant est sans action à 250°.

L'acide sulfurique concentré dissout la fluorescéine avec une couleur rouge foncé; l'addition d'eau précipite des flocons jaunes qui sont en partie de la fluorescéine libre, en partie un dérivé sulfurique de celle-ci.

On obtient aussi cette combinaison lorsqu'on chauffe à 100° 2 molécules de résorcine et 1 molécule d'anhydride phtalique avec leur poids d'acide sulfurique. Après 5 à 6 heures, la réaction est terminée ; on lave alors le produit à l'eau froide et on le fait cristalliser dans l'esprit de bois. Par l'évaporation lente à basse température, la combinaison se dépose en cristaux prismatiques jaunes, souvent groupés en étoiles. Ces cristaux se troublent à l'air humide; ils fondent entre 140 et 150°. Séchés à 130°, ils ont pour composition $C^{20}H^{12}O^{5}+SO^{3}$. Il est difficile de les faire recristalliser.

Ce corps n'est pas un dérivé sulfoconjugué car il est instantanément dédoublé par les alcalis en fluorescéine et acide sulfurique ; l'eau seule opère déjà ce dédoublement.

L'ébullition prolongée de la fluorescéine avec l'acide sulfurique concentré donne naissance à un corps qui se précipite par l'addition d'eau en flocons d'un rouge foncé. Ce corps se dissout dans la potasse avec une couleur bleue ; cette solution est réduite très-

facilement à froid, par la poudre de zinc, en devenant rouge ; la solution rouge redevient bleue à l'air.

La fluorescéine teint la soie et la laine avec une couleur jaune qui devient rouge au contact des vapeurs du brome, par suite de la formation d'éosine.

Dérivés de substitution de la fluorescéine. — *Dinitrofluorescéine.* Pour préparer ce corps, on dissout 5 grammes de fluorescéine dans 100 grammes d'acide sulfurique concentré, on refroidit cette solution à 9° et on y ajoute 10 grammes d'acide nitrique fumant et froid. La solution donne alors avec l'eau un précipité jaune qui est la dinitrofluorescéine impure et dont la purification n'a pas encore été possible. Ce corps est soluble dans la potasse avec une couleur brune qui vire au rouge puis au bleu par l'action de la chaleur. La solution ammoniacale brune devient jaune-rouge à chaud.

On obtient la *diacétyle-dinitrofluorescéine*

$$C^{20}H^{8}(AzO^{2})^{2}O^{3}(OC^{2}H^{3}O)^{2}$$

par l'action de l'anhydride acétique sur le dérivé dinitré. Elle cristallise dans l'alcool ou dans l'éther acétique en aiguilles jaunâtres, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther acétique. On obtient aussi cette combinaison par la nitration de la diacétyle-fluorescéine.

Hydrate de dinitrofluorescéine $C^{20}H^{12}(AzO^{2})^{2}O^{6}$. — Il se forme, mais beaucoup plus facilement, comme l'hydrate de fluorescéine. La solution alcaline devient d'abord rouge puis bleu foncé, sans présenter de fluorescence ; l'addition d'un acide y produit un précipité jaune clair qui se redissout dans les alcalis avec une couleur bleue, même après l'action d'un acide bouillant. L'éther dissout cet hydrate ; si l'on ajoute de l'alcool à cette solution et qu'on distille l'éther, on obtient des cristaux brillants rouges. La solution alcaline bleue de cet hydrate est décolorée par la poudre de zinc. L'acide sulfurique concentré paraît transformer l'hydrate en dinitrofluorescéine primitive. La potasse alcoolique agit sur la dinitrofluorescéine comme la potasse aqueuse; il se forme un corps bleu, très-soluble dans l'eau, qui est sans doute le sel potassique de l'hydrate.

L'ammoniaque agit à chaud sur la dinitrofluorescéine, ainsi que sur son hydrate et son dérivé diacétylé; l'étude de cette réaction exige de nouvelles recherches.

Tétranitrofluorescéine. — Ce corps, qui a déjà été décrit (t. XXIII, p. 418), se dissout dans 50 fois son poids d'acide acétique cristallisable, avec une couleur jaune ; il est encore moins soluble dans l'alcool. Il est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante avec une couleur rouge. La potasse bouillante est sans action sur le dérivé tétranitré, si ce n'est lorsqu'elle est très-concentrée.

La tétranitrofluorescéine donne un dérivé acétylé cristallisé en aiguilles incolores, peu solubles dans l'alcool.

Réduction des dérivés nitrés. — Traitée par le zinc et HCl, la solution alcoolique de dinitrofluorescéine fournit, après séparation du zinc par H^2S et concentration, de fines aiguilles verdâtres constituant sans doute le chlorhydrate de diamidofluorescéine. Ce corps donne un chloroplatinate très-altérable. Il se dissout dans la potasse avec une couleur rouge cerise.

La solution alcoolique de ce chlorhydrate donne, par l'action de l'azotite de potassium, un précipité jaune, cristallisable dans l'acétone en aiguilles soyeuses jaunes solubles dans la potasse. Cette solution est brune avec une fluorescence vert foncé.

La tétranitrofluorescéine fournit de même un dérivé amidé, cristallisé, mais instable, dont la solution potassique est d'un beau violet-bleu. Le sulfure ammonique donne un dérivé de réduction analogue.

Action du brome sur la fluorescéine. — La fluorescéine, en suspension dans l'alcool ou dans l'acide acétique, absorbe 1 molécule de brome; le tout se dissout avec une couleur brune, mais par la concentration, il se dépose un produit de substitution peu soluble dans l'acide acétique froid. L'addition de 2 Br^2 donne la dibromofluorescéine ; celle de 4Br^2, le tétrabromofluorescéine ou éosine. Il ne paraît pas se former de dérivé trisubstitué.

Bromofluorescéine. — On délaye la fluorescéine sèche dans 4 fois son poids d'acide acétique cristallisable, puis on y verse une quantité de brome correspondant à une molécule, en solution acétique à 20 $^0/_0$. Le liquide brun se prend bientôt en une bouillie grenue jaune rouge. Ce corps est amorphe et se dissout dans les alcalis avec une couleur rougeâtre et une fluorescence verte ; il est soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique chaud, peu soluble dans l'éther, insoluble dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone. L'eau précipite sa

solution acétique. Il n'a pas pu être obtenu cristallisé. Il forme un dérivé acétylé.

Dibromofluorescéine. — On la prépare comme le composé précédent, en employant $2Br^2$. La solution alcoolique du produit brut fut additionnée d'acide acétique, puis évaporée au bain-marie. Il se sépara ainsi des aiguilles brunes, dures, douées d'un éclat vert foncé. Ce corps est peu soluble dans l'acide acétique, l'alcool et l'éther acétique. Les alcalis le dissolvent avec une couleur jaune rouge et une faible fluorescence jaune vert ; l'ébullition de la solution lui fait prendre une couleur violette et une fluorescence vert foncé. La dibromofluorescéine fond à 260-270°; elle se comporte comme l'éosine à l'égard de l'acide sulfurique.

Elle donne un dérivé diacétylé $C^{20}H^8Br^2O^3(OC^2H^3O)^2$ cristallisable en aiguilles incolores et fusible à 208-210°.

Tétrabromofluorescéine ou *éosine* $C^{20}H^8Br^4O^5$. — La bromuration se fait avec $4Br^2$ en présence de l'alcool ou de l'acide acétique. Après quelque temps de repos, l'éosine se dépose en cristaux jaune rouge. Si l'on opère avec l'alcool, il faut éviter l'élévation de température et cependant agir assez vite pour qu'il ne se dépose pas de dibromofluorescéine, qui échapperait à une bromuration ultérieure. On purifie le produit en le transformant en sel potassique qu'on reprécipite par un acide. On sèche le précipité amorphe orange, on le dissout dans 6 fois son poids d'alcool absolu et l'on distille jusqu'à cristallisation. On peut aussi agiter avec de l'éther la solution du sel potassique précipitée par l'acide sulfurique.

L'éosine cristallisée est moins soluble dans l'alcool que l'éosine amorphe ; la solution est orange et n'est pas fluorescente. Elle est peu soluble dans l'acide acétique bouillant, insoluble dans l'eau, dans la benzine et dans le chloroforme.

Les cristaux d'éosine signalés plus haut sont une combinaison d'éosine et d'alcool. On les obtient facilement en ajoutant de l'eau à la solution alcoolique bouillante, on ajoute un peu de HCl, on fait bouillir jusqu'à clarification, puis on abandonne la solution au refroidissement. La composition de ces cristaux est $C^{20}H^8Br^4O^5+C^2H^6O$.

Sels d'éosine. — L'éosine est un acide plus puissant que la fluorescéine, à cause de l'introduction du brome. Ses sels ne sont qu'incomplétement décomposés par l'acide acétique. Les sels alcalins sont très-solubles, les sels alcalino-terreux sont peu

solubles et les sels de métaux lourds sont à peu près insolubles.

Eosinate de potassium. — On dissout l'éosine, maintenue en excès, dans de la potasse ; on filtre et on concentre au bain-marie jusqu'à cristallisation. On obtient ainsi des cristaux prismatiques confus à reflets bleus et verts qui constituent l'*éosine soluble* du commerce et qui renferment 12,9 °/₀ d'eau qui se dégagent à 120°, soit $C^{20}H^{6}Br^{4}O^{5}K^{2} + 6H^{2}O$. Pour faire cristalliser ce sel, on le dissout à chaud dans la moitié de son poids d'eau, on y ajoute son poids d'alcool et on abandonne la solution au repos. M. Groth, qui a mesuré ces cristaux leur assigne 5 $H^{2}O$; ce sont de petits cristaux tricliniques, d'apparence rhomboédrique ; faces observées : p, g^{1} et h^{1}. Angles g^{1} $h^{1} = 73°$ environ ; $ph^{1} = 69°$; $pg^{1} = 58$ à 59° 1/2. — Ce sel cristallise dans l'alcool absolu en faisceaux bruns qui paraissent renfermer 1 moléc. d'alcool de cristallisation.

L'éosinate de potassium est soluble dans 2 fois son poids d'eau, peu soluble dans l'alcool ; la solution aqueuse concentrée est jaune-rouge foncé, non fluorescente ; étendue, elle possède une forte fluorescence jaune vert. Son spectre d'absorption présente une forte bande dans le vert; ce spectre disparaît par l'addition d'un acide minéral, mais non de l'acide acétique.

La solution de ce sel dans 150 p. d'eau donne les réactions suivantes :

Sulfate de magnésium, rien.

$CaCl^{2}$, $BaCl^{2}$, $SO^{4}Cd$, $(AzO^{3})^{2}Ni$, $HgCl^{2}$: précipités cristallins ; ceux de admium et de nickel ne se forment, le premier qu'après 12 heures ; le second, après quelques semaines.

Précipités amorphes rouges avec $AzO^{3}Ag$, $(C^{2}H^{2}O^{2})^{2}Pb$, $(AzO^{3})^{2}Pb$; précipités rouge brun avec le sulfate et l'acétate de cuivre, précipités jaune rouge avec l'alun, $SO^{4}Zn$, $SnCl^{2}$, $(AzO^{3})^{2}Pb$, $FeCl^{2}$, $Fe^{2}Cl^{6}$, $SO^{4}Mn$, $(AzO^{3})^{3}Bi$.

Sel d'ammonium $C^{20}H^{6}Br^{4}O^{5}(AzH^{4})^{2}$. — La solution alcoolique ammoniacale d'éosine se prend par la concentration en une bouillie de fines aiguilles rouges. Ce sel est peu stable.

Sel de baryum $C^{20}H^{6}Br^{4}O^{5}Ba$. — On mélange 2 p. de sel potassique et 2 p. $BaCl^{2}$ dissous dans 60 p. d'eau en tout, on fait bouillir, on sépare les cristaux qui se déposent et on concentre les eaux-mères pour en avoir une nouvelle quantité. Tables rhombiques jaune rouge par transparence et vertes par réflexion.

Ces cristaux renferment $2H^2O$ qu'ils perdent à 120°. Ils sont peu solubles dans l'eau.

Sel de calcium. — Petites aiguilles jaune rouge obtenues en concentrant dans le vide une solution mélangée de sel de potassium et de $CaCl^2$. Il renferme 1/2 H^2O qui se dégage à 120°. Ce sel est assez soluble dans l'eau froide.

Sel de cadmium.—Précipité amorphe orange ou, si les solutions sont étendues, tables hexagonales brillantes se déposant lentement. Ce sel perd de l'eau de cristallisation à 100° et devient vert.

Sel d'argent $C^{20}H^6Br^4O^5Ag^2$. — Précipité amorphe se dissolvant par des lavages prolongés; desséché, il forme une masse verte brillante, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il cristallise dans l'alcool, saturé à 150° sous pression, en prismes microscopiques presque noirs. Ce sel perd H^2O à 120°.

Sel de plomb. — Précipité amorphe rouge renfermant

$$C^{20}H^6Br^4O^5(PbOH)^2$$

Le sel neutre s'obtient par double décomposition avec le nitrate de plomb.

Ethyltétrabromofluorescéine rouge, érythrine ou *éthyléosine.* — On chauffe à 140-150° l'éosinate de potassium, dissous dans 15 fois son poids d'alcool, avec une quantité équivalente de sulfovinate de potassium. Par le refroidissement, le tout se prend en une gelée parsemée de cristaux brillants qu'on isole en traitant le produit total par l'eau. La solution filtrée donne par les acides un précipité d'éosine. Quant aux cristaux, ils constituent le sel potassique de l'érythrine ou éthyléosine. Pour isoler celle-ci, on sature sa solution par l'acide acétique ; si les solutions sont concentrées, l'éthyléosine est amorphe ; si elles sont étendues, le produit se dépose lentement par l'évaporation en aiguilles métalliques rouges, groupées en faisceaux.

L'éthyléosine se produit aussi par l'action du bromure d'éthyle sur l'éosinate de potassium, mais la réaction est moins nette.

L'éthyléosine $C^{20}H^6Br^4O^3<\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\end{matrix}$ se dissout dans l'alcool bouillant avec une couleur jaune rouge et cristallise en cristaux mamelonnées ; elle est plus soluble dans le chloroforme. On l'obtient en beaux cristaux par l'addition d'eau à sa solution dans un mélange d'acide acétique et d'alcool.

L'action de l'acide sulfurique concentré régénère l'éosine.

Ethyléosinate de potassium $C^{20}H^{6}Br^{4}O^{3}\left\{\begin{matrix}OC^{2}H^{5}\\OK.\end{matrix}\right.$ —Ce sel, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, se dissout aisément dans l'alcool à 50 centièmes. La solution concentrée est rouge jaunâtre; étendue, elle devient rose, avec une belle fluorescence verte. Les caractères diffèrent peu, du reste, de ceux de l'éosinate. Il donne à la teinture des tons plus violets.

Ce sel cristallise en rhomboèdres doués d'un éclat métallique vert très-prononcé.

Le *sel d'argent* est un précipité amorphe rouge, paraissant violet par transmission et devenant peu à peu cristallin. Le sel de plomb ressemble au sel d'argent.

Ethyléosine incolore. — Cet isomère se forme en même temps que la diéthyléosine par l'action du bromure ou de l'iodure d'éthyle sur l'éosinate d'argent. Si l'on opère en tubes scellés à 100° avec l'iodure d'éthyle en excès, en présence de 20 fois son poids d'alcool, les tubes se recouvrent abondamment de cristaux. Pour séparer l'éthyléosine de la diéthyléosine, on fait bouillir plusieurs fois le produit avec de l'alcool : les premiers extraits donnent surtout l'éthyléosine en fines aiguilles jaunes; les suivants donnent la diéthyléosine qui reste principalement dans le résidu. On achève la séparation en chauffant avec de la potasse alcoolique faible (alcool à 50 °/₀) qui ne dissout que l'éthyléosine; on sépare de nouveau celle-ci par l'acide acétique. Cette éthyléosine incolore est peu soluble dans l'alcool bouillant, plus soluble dans l'acide acétique glacial; les alcalis colorent ses solutions en jaune clair. La potasse aqueuse et le carbonate de soude ne la dissolvent qu'en petite quantité.

L'existence de ces deux isomères éthyliques tend à montrer que les deux groupes OH n'occupent pas la même position ou que les quatre atomes de brome ne sont pas répartis également dans les résidus de résorcine.

Diéthyléosine $C^{20}H^{6}Br^{4}O^{3}(OC^{2}H^{5})^{2}$. — Petits cristaux rouges très-nets d'apparence rhomboédrique, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther avec une couleur jaune, solubles dans le chloroforme et dans l'acide acétique avec une couleur rouge. Elle est insoluble dans les carbonates alcalins et les alcalis caustiques; la potasse alcoolique la décompose. L'acide sulfurique concentré régénère l'éosine.

Méthyléosine $C^{20}H^6Br^4O^3(OH)(OCH^3)$. — On l'obtient comme l'éthyléosine rouge; elle est peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans le chloroforme, d'où elle cristallise en fines aiguilles.

Acétyléosine. — Elle se prépare par l'action de l'anhydride acétique sur l'éosine à 140°. Aiguilles incolores peu solubles dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone et l'éther acétique, plus solubles dans la benzine bouillante et dans le chloroforme. Elle rougit à 180° et fond à 278°. La potasse alcoolique la saponifie facilement.

Chlorure d'éosine $C^{20}H^6Br^4O^3Cl^2$. — Il se produit par l'action de PCl^5 à 100° sur l'éosine; on lave le produit à la potasse faible, on le dissout dans l'acide sulfurique concentré, à 170°, on étend la solution de trois fois son volume d'alcool. Après refroidissement, on porte à l'ébullition et on ajoute de l'eau. Le chlorure se dépose en fines aiguilles incolores. L'acide sulfurique concentré est à peu près son seul dissolvant. Il est fusible et sublimable. Il est très-stable vis-à-vis des alcalis.

Action des alcalis sur l'éosine. — L'éosinate de potasse peut être chauffé à 170° avec de l'eau ou de l'alcool; mais un excès d'alcali le décompose facilement, en produisant d'abord un *hydrate d'éosine* qui se distingue de l'éosine elle-même par la couleur bleue de ses solutions alcalines. Cet hydrate est instable et n'a pu être analysé.

Dibromorésorcine-phtaléine $C^6H^4<\begin{matrix}CO.C^6HBr^2(OH)^2.\\COOH\end{matrix}$ — Si l'on chauffe au bain-marie la solution alcaline bleue d'hydrate d'éosine, elle devient jaune rouge. Si l'on ajoute HCl à la solution, après l'avoir étendue d'eau, on obtient un précipité jaune sale qu'on dissout dans l'alcool chaud. On ajoute alors de l'eau à la solution alcoolique chaude et l'on continue à chauffer; le produit se dépose alors brusquement en petits cristaux presque incolores : c'est la monorésorcine-phtaléine dibromée. Ce corps fond à 218-220° et cristallise par le refroidissement; chauffé plus fort, il se décompose. Il est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et dans les alcalis, avec une couleur jaune.

Dibromorésorcine $C^6H^2Br^2(OH)^2$. — Elle est contenue dans les eaux-mères du composé précédent et peut en être enlevée par agitation avec l'éther. Elle cristallise dans l'eau chaude, non bouillante, en aiguilles incolores qui fondent à 92-93°. Elle est

soluble dans les alcalis; les acides la précipitent en aiguilles. Elle donne avec le chlorure ferrique une coloration violette passagère. M. Hofmann avait annoncé que l'éosine fournit de la dibromorésorcine par l'action de HCl à 150° (*Bull.*, t. XXIII, p. 383); l'auteur ne confirme pas ce fait.

Réduction de l'éosine. — L'amalgame de sodium transforme l'éosine en fluorescine (produit de la réduction de la fluorescéine) qui s'oxyde ensuite à l'air pour se transformer en fluorescéine.

Action de SO^4H^2 *sur l'éosine.* — L'action est la même que sur la fluorescéine; l'éosine se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur jaune rouge sans qu'elle s'altère, même à 150°. Si l'on fait bouillir la solution sulfurique, elle se colore en rouge cerise et l'on obtient finalement un corps qui se précipite par l'addition d'eau et se dissout ensuite dans les eaux de lavages avec une couleur bleue. Ce corps cristallise dans l'acétone bouillante en aiguilles d'un bleu d'acier foncé, qui ont pour composition $C^{40}H^{13}Br^7O^{10}$. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, la benzine, l'esprit de bois, l'alcool amylique; son meilleur dissolvant est l'acétone. Sa solution étendue présente une large bande d'absorption dans le vert. Sa solution alcaline étendue est d'un bleu vert et présente une bande d'absorption dans le rouge. La poudre de zinc fait virer au rouge la solution ammoniacale, mais la couleur bleue reparaît au contact de l'air.

L'analogie que présente ce corps avec la céruléine, qui se forme par l'action de SO^4H^2 sur la galléine (t. XVI, p. 380) en fait la céruléine heptabromée de la résorcine.

Dibromodinitrofluorescéine $C^{20}H^8Br^2(AzO^2)^2O^5$. — Elle se forme soit par l'action de l'acide nitrique fumant sur la dibromofluorescéine, soit par l'action du brome sur la dinitrofluorescéine. On peut la préparer aussi par l'action de $2Br^2$ sur la solution acétique bouillante de tétranitrofluorescéine. Elle se sépare dans ce dernier cas en cristaux brillants jaunes. Son dérivé acétylé cristallise en aiguilles incolores qui se colorent à 210° en violet et qui fondent à 250°.

La dibromo-fluorescéine cristallise en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique. Les alcalis la dissolvent avec une couleur jaune rouge, qui devient rose par la dilution; cette solution n'est pas fluorescente.

Les alcalis la décomposent à chaud ; la solution devient jaune et donne alors, par les acides, un précipité presque incolore.

Le mémoire se termine par la description de la phtaléine de l'orcine, dont l'étude a été faite par un des élèves de l'auteur, M. Em. Fischer. Nous avons déjà rendu compte de ce travail (t. XXIII, p. 418).

Sur l'anthrapurpurine et la flavopurpurine; par MM. E. SCHUNK et H. RŒMER (1).

Les auteurs ont fait connaître précédemment des dérivés de substitution des acides anthraflavique et iso-anthraflavique. Ils ont cherché depuis à reconnaître leur rôle dans la fabrication de l'alizarine et ont étudié notamment l'action de la potasse en fusion pour voir si ces acides donneraient de l'alizarine ou de la purpurine.

Ils ont reconnu que l'acide iso-anthraflavique fournit ainsi l'*anthrapurpurine* $C^{14}H^{5}O^{2}(OH)^{3}$ décrite par M. Perkin (t. XXVI, p. 310), et que l'acide anthraflavique donne naissance, non à de l'alizarine, comme l'avaient d'abord annoncé les auteurs, mais à un autre isomère de la purpurine, $C^{14}H^{8}O^{5}$, qu'ils nomment *flavopurpurine*. Celle-ci est aisément soluble dans l'alcool froid, d'où elle cristallise en aiguilles d'un jaune d'or, anhydres, peu solubles dans l'eau bouillante et dans l'éther. Comme l'anthrapurpurine, dont les auteurs rappellent les propriétés pour les comparer à celles de la flavopurpurine, cette dernière bout au delà de 330°, et se dissout dans l'acide acétique bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles étoilées.

La flavopurpurine se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur rouge brun. La couleur de la solution potassique est plus rouge que celle de l'anthrapurpurine, moins rouge que celle de la purpurine ; elle devient d'un rouge pur par la dilution et disparaît à la longue. La baryte bouillante ne dissout que peu de flavopurpurine en se colorant en rouge violet. L'ammoniaque et le carbonate de soude le dissolvent avec une couleur jaune rouge ; la solution ammoniacale ne présente pas de bandes d'absorption. L'acétate de plomb alcoolique donne un

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 678.

précipité rouge brun, très-peu soluble dans un excès d'acétate; l'acétate de cuivre colore la solution en rouge.

La flavopurpurine est peu soluble dans l'alun : elle teint les mordants, elle se sublime en aiguilles qui ressemblent à l'alizarine. Sa solution alcaline présente deux bandes d'absorption, comme celle de l'anthrapurpurine, mais l'une est plus éloignée du rouge et l'autre est dans le bleu ; les bandes de l'anthrapurpurine occupent les mêmes positions que celles de l'alizarine.

Quant à la production des acides iso-anthraflavique et anthraflavique, elle est due à l'action ménagée des alcalis sur deux acides anthraquinone-disulfureux différents; si l'action de la potasse est plus profonde, il en résulte l'anthrapurpurine et la flavopurpurine. Cette explication résulte d'une communication faite par M. Caro aux auteurs, communication appuyée par l'envoi des acides anthraquinone-disulfureux correspondants.

Sur l'anthraflavone et l'acide anthraxanthique ; par M. A. ROSENSTIEHL (1).

La publication de cette note est motivée par la précédente, et est une prise de date en même temps qu'une réclamation de priorité.

L'anthraflavone brute se dédouble en deux produits isomériques $C^{14}H^{8}O^{4}$ α et β. La modification α est soluble dans la baryte froide, avec une couleur rouge, tandis que la modification β ne se dissout que dans la baryte bouillante, et s'en dépose par le refroidissement en aiguilles rouges. Cette réaction permet de les séparer. L'anthraflavone α est très-soluble dans la soude, avec une couleur rouge. Elle se combine à l'alumine. Chauffée à 130-135° avec une lessive de potasse, en tubes scellés, elle se transforme facilement et complétement en un isomère de la purpurine.

L'anthraflavone β est très-peu soluble dans la soude, surtout dans la soude en excès ; sa solution est plus jaune que celle de l'anthraflavone α. Elle ne forme pas de laque avec l'alumine. Enfin elle n'est oxydée par la potasse qu'à la température de 200-225°. La purpurine résultant de cette oxydation n'a pas encore été examinée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 946.

L'acide anthraxanthique de MM. Ulrich et von Perger, qui est un produit secondaire de la fabrication de l'alizarine, présente les caractères de l'antraflavone β.

Enfin l'auteur est porté à croire que les deux dioxyanthraquinones qu'il a retirées de l'anthraflavone brute sont identiques avec celles de MM. Schunk et Rœmer, les acides anthraflavique et iso-anthraflavique.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur le changement de la réaction d'un mélange salin par diffusion; application à la théorie de la sécrétion de l'urine dans le rein; par M. M. MALY (1).

On considère généralement aujourd'hui la sécrétion de l'urine dans le rein comme une simple diffusion; cette théorie, qui se trouve confirmée par un très-grand nombre de faits, présente cependant une difficulté : elle ne semble pas expliquer la réaction acide de l'urine de l'homme ou des carnivores : *à priori*, il paraît en effet inadmissible que le liquide diffusé ait une réaction opposée de celle de la liqueur primitive; et pourtant il peut en être ainsi dans certains cas, comme il résulte d'expériences intéressantes que l'auteur a faites en commun avec M. Posch.

Les mélanges de phosphate monosodique et bisodique offrent une réaction alcaline, pourvu qu'ils ne contiennent pas une trop grande proportion du premier sel; un tel mélange, aussi peu alcalin que possible, soumis à la dialyse à travers le papier-parchemin, ou les membranes de l'amnios ou du chorion, fournit un liquide dialysé à réaction acide. Le phosphate monosodique possède donc un pouvoir de diffusion plus considérable que le phosphate disodique.

Les auteurs ont fait un grand nombre d'essais quantitatifs en déterminant, dans le liquide intérieur ainsi que dans le liquide extérieur, le rapport entre la soude et l'acide phosphorique, et ils ont observé que le liquide dialysé renferme une proportion d'acide phosphorique plus grande que la solution primitive; le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 164.

rapport entre l'acide phosphorique et la soude dans le liquide intérieur n'avait que peu varié.

Exemple : Membrane en parchemin, durée de l'expérience, 1 heure.

	Liq. primitive.	Liq. diaryée.	Liq. intérieure.
P^2O^5	60.09	65.63	60.0
Na^2O	39.31	31.77	40.0

Si l'on change souvent le liquide extérieur, ou mieux encore, si l'on place le dialyseur dans de l'eau renouvelée constamment, on peut constater une diminution notable d'acide phosphorique et une augmentation de soude dans la liqueur intérieure : le phénomène s'arrête lorsque le rapport de la soude à l'acide phosphorique est le même que dans le phosphate bisodique.

Exemple :

	Liq. primitive.	Liq. intérieure à la fin.
P^2O^5	58.94	54.0
Na^2O	41.06	46.0

Le rapport de P^2O^5 à Na^2O dans le phosphate bisodique est de 53,89 : 46,61.

On arrive à des résultats analogues en remplaçant le papier-parchemin par les membranes du chorion, de l'amnios ou du péritoine (côlon du bœuf) ; le phénomène a lieu aussi dans le même sens si le liquide intérieur exerce une certaine pression (24 pouces) sur la membrane.

Une solution, contenant en même temps de l'acide hippurique libre et de l'hippurate de sodium, se comporte comme la solution des deux phosphates : la liqueur intérieure s'enrichit en soude ; dans une expérience, la teneur en soude s'était élevée en 6 heures de 13,23 à 17,2 0/0.

Dans quelques expériences, les auteurs ont observé, après une durée plus ou moins longue, un renversement du phénomène : le liquide intérieur, après s'être enrichi en soude pendant les premières heures de l'expérience, perdait de nouveau cet excès de soude pendant les heures suivantes. Ces perturbations doivent être attribuées à une altération de la membrane.

Les faits précédents, que les auteurs se proposent de multiplier, permettent d'entrevoir une solution complète de la théorie de la sécrétion urinaire. L'alcalinité du sang est due, en grande partie, au phosphate bisodique, que les acides produits dans

l'organisme (hippurique, urique, lactique, phosphorique) peuvent transformer partiellement en phosphate monosodique, sans que pour cela la réaction alcaline du sang soit altérée.

Pendant les phénomènes de diffusion qui se passent dans les tubes du rein, entre le sang des capillaires qui les enlacent (liquide intérieur) et le liquide du glomérule (liquide extérieur), les sels acides du sang doivent se diffuser plus vite que les sels alcalins, et l'on s'explique dès lors la réaction acide de l'urine.

Sur les réactions spectrales du sang ; par H. H.-W. VOGEL (1).

M. Reichardt a annoncé, il y a quelque temps (2), que l'indigo chauffé avec de la potasse fournit un liquide rouge de sang, qui offre la même réaction spectrale que le sang ; la recherche du sang sur des étoffes teintes à l'indigo pourrait donc être incertaine. L'auteur a vérifié les expériences de M. Reichardt et est arrivé à un résultat différent.

Le carmin d'indigo chauffé à l'ébullition avec de la potasse (densité 1,4) fournit en effet une liqueur rouge de sang, mais le spectre d'absorption de cette liqueur diffère essentiellement de celui du sang traité par la potasse. La liqueur chaude montre une bande d'absorption commençant à la raie D et s'étendant jusqu'au milieu, entre D et E ; mais au fur et à mesure que la liqueur se refroidit, la bande devient de plus en plus pâle et disparaît complétement à froid ; en même temps la couleur de la liqueur passe au vert. Ces phénomènes spectraux ne sont pas altérés par l'addition de sulfhydrate ammonique à la liqueur.

Le sang se comporte tout autrement ; ce liquide, étendu de 10 volumes d'eau et chauffé à l'ébullition avec quelques gouttes de lessive alcaline (densité (1,4), fournit une liqueur verte qui passe au rouge jaunâtre par le refroidissement. Le liquide chaud offre la bande d'absorption faible de l'hématine alcaline placée des deux côtés de la raie D et s'étendant de C $\frac{1}{3}$ D à D $\frac{1}{3}$ E. Pendant le refroidissement, le spectre change complétement et on observe l'apparition d'une bande d'absorption, étroite et intense, à D $\frac{1}{3}$ E. Si l'on agite la solution froide au contact de l'air, cette bande dis-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, *p.* 587.
(2) *Archiv. für Pharmacie* (3), t. VII, p. 537.

paraît, mais se montre de nouveau après addition de sulfhydrate d'ammonium; dans ce dernier cas elle est très-intense et accompagnée d'une seconde bande placée entre E et *b*; c'est le spectre de l'hémochromogène ou second spectre de l'hématine de Stokes.

On le voit, les réactions spectrales de l'indigo chauffé avec les alcalis diffèrent essentiellement de celles du sang dans les mêmes conditions et ne sauraient être confondues avec elles; l'auteur s'est assuré d'un autre côté que la présence de l'indigo dans un liquide contenant du sang, n'empêche nullement les réactions spectrales de ce dernier.

Lorsqu'on chauffe le carmin d'indigo avec du carbonate sodique, on n'observe à chaud ou à froid que la bande connue de l'indigo, entre C $\frac{1}{4}$ D et D $\frac{1}{2}$ E; cette bande disparaît par l'addition du sulfhydrate ammonique. De petites quantités de sang chauffées avec du carbonate sodique, ne montrent que le spectre faible de l'hématine alcaline, mais si l'on ajoute du sulfhydrate d'ammonium la bande D $\frac{1}{2}$ E de l'hémochromogène apparaît.

Sur la présence dans l'organisme d'une nouvelle matière offrant le spectre d'absorption de l'oxyhémoglobine; par H. H. STRUVE (1).

Lorsqu'on traite de la viande dans un appareil à déplacement par de l'éther, on obtient une couche aqueuse, surnagée d'une couche éthérée plus ou moins colorée en jaune; ce liquide éthéré ne montre qu'un spectre continu. Mais si l'on continue l'épuisement de la viande par de nouvelles quantités d'éther, les liquides éthérés deviennent de moins en moins colorés, et par l'évaporation ne donnent plus que des traces de matières grasses. La liqueur fortement concentrée possède une couleur jaunâtre et donne deux bandes d'absorption qui coïncident complétement avec les deux bandes du spectre de l'oxyhémoglobine.

Certaines viandes seulement fournissent un nouveau corps; de la viande de bœuf maigre, de la viande de porc, de mouton, de poulet et de saumon n'en renferment pas, tandis que la viande de veau ou de bœuf grasse donnait des solutions éthérées, montrant la spectre d'une manière très-nette.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 623.

Le foie du bœuf, du veau, du chien et de l'homme contient la nouvelle matière en proportion un peu plus forte, quoique encore très-faible. Lorsqu'on épuise le foie de veau par de l'éther, les premiers extraits sont fortement colorés en jaune et ne donnent aucun spectre d'absorption; les extraits éthérés obtenus ensuite sont presque incolores et montrent tels quels deux bandes d'absorption faibles. Ces extraits, évaporés au bain-marie, fournissent une huile surnagée d'une couche aqueuse à réaction acide; la partie huileuse se solidifie par le refroidissement. On la lave à l'eau et on la dessèche au bain-marie; elle est alors transparente et présente un spectre d'absorption intense. L'alcool froid la dissout en petite quantité, l'alcool chaud facilement. La solution alcoolique est évaporée, le résidu est saponifié par une lessive de soude caustique et évaporé à sec. La masse jaunâtre abandonne à l'alcool chaud une substance qui possède encore le spectre d'absorption primitif et qui offre une réaction alcaline marquée; ses cendres renferment de l'acide phosphorique. Le savon sodique, épuisé à l'alcool, n'offre plus de spectre d'absorption; décomposé par l'acide sulfurique, il fournit une matière grasse acide soluble dans l'éther.

Ces premières expériences, que l'auteur se propose de répéter, indiquent que la substance nouvelle est bien différente de l'hémoglobine et qu'elle est formée probablement par une partie basique unie à un acide gras.

Le foie de veau, épuisé complétement à l'éther, cède à l'alcool les matières colorantes et les acides de la bile, et seulement des traces de la nouvelle substance.

L'auteur n'a pu découvrir la présence de ce corps dans le sang; il s'est assuré que la lécithine du jaune d'œuf n'offre pas le moindre spectre d'absorption.

Sur l'oxydation du glycocolle, de la leucine et de la tyrosine et sur la présence de l'acide carbamique dans le sang; par **M. E. DRECHSEL** (1).

L'auteur cherche à démontrer que, dans l'oxydation du glycocolle, de la leucine, de la tyrosine par le permanganate ammonique, il se forme une petite quantité d'acide carbamique, et qu'en

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XII, p. 417.

[illegible] cet acide prend naissance toutes les fois que l'acide carbonique et l'ammoniaque se rencontrent à l'état naissant. C'est ainsi qu'en oxydant par le permanganate de potassium du formiate de sodium dissous dans de l'ammoniaque pure, l'auteur a pu constater la présence de l'acide carbamique parmi les produits d'oxydation. Il a rencontré ce même acide en petite quantité dans le sérum du sang du chien.

Le procédé analytique que l'auteur a employé pour la recherche de l'acide carbamique repose sur la facile décomposition de cet acide en ammoniaque et gaz carbonique. Il conclut à la présence de l'acide carbamique toutes les fois que la liqueur, contenant de l'ammoniaque ou un alcali libre additionné de nitrate calcique, puis filtrée, se trouble par la chaleur (dépôt de carbonate de calcium), lorsque la nature de la liqueur le permettait, l'auteur s'est attaché à déceler l'ammoniaque formée en même temps.

Nous ne décrirons pas les expériences de l'auteur, mais nous ferons remarquer que sa méthode de recherche est très-insuffisante, et ne permet nullement de conclure ni à la formation de l'acide carbamique dans l'oxydation des matières azotées, ni à la présence de cet acide dans le sang. Du reste M. Hofmeister, dans une note récente, que nous faisons suivre, a donné la preuve expérimentale de l'insuffisance de cette méthode analytique.

Sur la recherche de l'acide carbamique dans les liquides de l'économie; par M. F. HOFMEISTER (1).

L'auteur démontre que la formation d'un précipité de carbonanate calcique dans une liqueur contenant de l'alcali libre et qu'on a débarrassé d'acide carbonique par précipitation au moyen du nitrate de calcium ne permet nullement de conclure à la présence de l'acide carbamique. On sait en effet qu'en présence d'alcali libre, la précipitation du carbonate calcique n'est pas complète à froid, même après un temps assez long, et que de telles liqueurs se troublent à l'ébullition en laissant déposer du carbonate calcique. L'auteur ajoute que l'eau de chaux peut aussi maintenir en solution du carbonate calcique à la température ordinaire, mais

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XIV, p. 173.

qu'à l'ébullition elle se trouble ; les eaux de chaux ancienne et récente se comportent de même sous ce rapport.

Quant à la formation simultanée du carbonate calcique et de l'ammoniaque que M. E. Drechsel a constaté, quand la nature du liquide le permettait, l'auteur fait voir que dans tous ces cas, la production d'ammoniaque peut provenir de la décomposition d'une matière azotée autre que l'acide carbamique (acide oxamique dans le cas du glycocolle ; matières albuminoïdes dans le cas du sang).

L'auteur a répété avec un soin extrême la plupart des expériences de M. Drechsel, et il arrive à la conclusion, que la base expérimentale de la thèse soutenue par ce chimiste fait absolument défaut.

Recherches sur les matières colorantes de la bile

par M. R. MALY (1).

Action du brome sur la bilirubine. — Lorsqu'on place sous une cloche, en présence du brome, de la bilirubine, celle-ci s'agglutine, devient plus foncée et se dissout dans l'alcool avec une couleur bleue, verte ou violette, ce qui montre qu'il se forme divers produits. Il est préférable, pour suivre la réaction, de mettre la bilirubine en suspension dans l'éther et d'y faire passer un courant d'air chargé de vapeurs de brome. L'éther se colore bientôt en bleu vif; on filtre alors pour séparer le reste de bilirubine, et l'on agite la solution éthérée avec de l'eau, qui dissout un peu de HBr, on la sépare de nouveau et on l'évapore dans une capsule. Le résidu est une matière colorante qui paraît verte en couche mince, mais qui se dissout en beau bleu dans l'alcool; l'eau le précipite de cette solution alcoolique en flocons foncés. Au lieu d'employer l'éther comme véhicule, on peut employer le chloroforme *privé d'alcool* par l'agitation avec de l'eau; la nouvelle matière colorante est insoluble dans le chloroforme pur et s'isole ainsi plus facilement.

L'analyse de ce produit conduit à la formule $C^{32}H^{33}Br^{3}Az^{4}O^{6}$. L'auteur l'envisage comme un dérivé de substitution et le nomme *tribromobilirubine*, ce qui conduit à doubler la formule de la bilirubine et à l'écrire $C^{32}H^{36}Az^{4}O^{6}$; cette duplication s'accorde

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXI, p. 106.

du reste avec la composition de l'*hydrobilirubine*, décrite autrefois par l'auteur, et qui renferme $C^{32}H^{40}Az^4O^7$.

La tribromobilirubine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, avec une couleur bleue, peu soluble dans la benzine et le sulfure de carbone. L'auteur l'a obtenue une fois cristallisée. Les acides augmentent la couleur bleue de la solution : l'acide sulfurique la dissout avec une couleur verte intense, les alcalis étendus, avec une couleur violette ; la potasse concentrée la dissout avec une couleur verte, ce qui tient à une décomposition. Le chlore décolore immédiatement la tribromobilirubine.

La solution alcoolique absorbe toutes les couleurs du spectre, sauf le bleu et le vert ; si on la traite par l'amalgame de sodium, elle devient rouge et présente alors les caractères de l'hydrobilirubine.

L'hydrogène sulfuré et le sulfure ammonique verdissent la solution bleue de bromobilirubine. L'acide azotique la fait passer au rouge, puis au jaune brun.

La potasse transforme la tribromobilirubine en biliverdine, d'après l'équation :

$$C^{32}H^{33}Br^3Az^4O^6+3KHO=C^{32}H^{33}(OH)^3Az^4O^6+3KBr. \quad (1)$$

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Utilisation du soufre du gypse et du sulfate de soude employés dans la fabrication du verre ; par M. O. SCHOTT (2).

Dans la fabrication du verre, le soufre du sulfate de soude employé est perdu et se dégage à l'état d'acide sulfureux

$$2SO^4Na^2+C+2SiO^2=2SiO^3Na^2+2SO^2+CO^2.$$

On pourrait utiliser cet acide sulfureux en fabriquant d'abord le silicate de soude d'après l'équation ci-dessus ; mais, outre que ce

(1) Dans le numéro suivant des *Annalen der Chemie*, p. 242 à 261, M. THUDICHUM, qui a également entrepris des recherches relatives à l'action du brome sur la bilirubine, publie une critique du mémoire de M. Maly et une défense de ses propres recherches. (*Rédaction*.)

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXI, p. 142. — *Brevet prussien* du 3 décembre 1875.

produit attaquerait trop énergiquement les parois du four, les frais de combustible, etc., dépasseraient la valeur du produit fini. Pour résoudre le problème, l'auteur eut l'idée de faire immédiatement un silicate double de soude et de chaux en chauffant ensemble de la silice, du sulfate de soude et du gypse, avec la quantité de charbon nécessaire pour la réduction de ces sels. Cette réduction ne nécessite pas la fusion complète du mélange. On produit ainsi avec la même dépense une quantité beaucoup plus grande d'acide sulfureux et une saturation plus complète de la silice, ce qui ménage les parois du four. L'acide sulfureux produit peut être conduit directement dans les chambres de plomb. Le silicate double ainsi produit, que l'auteur nomme *verre brut*, sert ensuite à la fabrication du verre par sa fusion avec addition de sable, de soude ou de chaux, suivant la nature du verre à produire. Les proportions employées pour obtenir le verre brut lui-même varient suivant le but à atteindre.

Une des objections que les fabricants de verre pourraient faire à ce procédé, c'est que le dégagement gazeux pendant la vitrification est nécessaire pour rendre la masse fondue homogène. Mais si l'on songe que 1 kilogramme de mélange à vitrifier dégage 1 litre de gaz (à 0° et 760^{mm}), on conviendra que cette quantité est beaucoup plus que suffisante et qu'elle peut être beaucoup diminuée. Or, rien n'empêche d'arrêter l'opération du verre brut avant la réduction complète des sulfates ou d'ajouter, pour la vitrification du verre brut, une certaine quantité de mélange non réduit.

On pourrait, dans la réduction des sulfates, remplacer le charbon par un sulfure, par exemple de calcium ou de sodium, tel que les marcs de soude ; l'acide sulfureux serait alors exempt de CO^2 et sa transformation en acide sulfurique dans les chambres se ferait sans irrégularité.

Sur l'outremer cristallisé ; par MM. C. GRUNZWEIG et R. HOFFMANN (1).

Les auteurs ont exposé à Vienne en 1875 des cristaux d'outremer que M. Rod. Wagner, dans son *Jahzesbericht*, envisage comme des cristaux de silice emprisonnant de la matière colorante ; c'est cette allégation que les auteurs tiennent à dissiper

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 864.

et ils reproduisent pour cela une partie de la notice qui accompagnait leur envoi à l'exposition de Vienne.

Ayant cherché à isoler l'outremer blanc du produit vert brut obtenu à une très-haute température par l'alumine pure, le sulfate de soude et le charbon, les auteurs obtinrent un produit verdâtre qui sous le microscope apparaissait en lamelles hexagonales blanches et vitreuses. Ce produit ayant été calciné avec du soufre se colora en bleu foncé, sans altération dans la forme des cristaux. La même forme s'observe, mais d'une manière plus confuse, à l'examen microscopique de la plupart des échantillons d'outremer bien fabriqué. On peut donc dire que ce produit est cristallin; si ce fait n'a pas encore été observé, cela tient à la destruction des cristaux dans le passage à la meule.

Les auteurs ont soumis leur produit cristallisé à l'examen de M. Vogelsang, qui a étudié la forme cristalline de l'outremer naturel; ce savant a reconnu que ces cristaux appartiennent au système régulier, comme cela ressort de leurs propriétés optiques.

Recherches sur l'outremer; par **M. Jul. PHILIPP** (1).

On sait depuis longtemps que l'outremer vert et l'outremer bleu ne se comportent pas de même à l'égard de l'acide chlorhydrique. Tandis que le premier perd la majeure partie de son soufre à l'état d'hydrogène sulfuré (quelquefois la totalité), et que le reste est précipité avec la silice à l'état de liberté, l'outremer bleu ne dégage que peu d'hydrogène sulfuré et la majeure partie de son soufre se précipite. Une partie de ce soufre reste cependant en dissolution, sous forme d'acide sulfurique. La plupart des chimistes admettent que l'outremer représente un silicate d'alumine et de soude combiné à un sulfure de sodium, Na^2S^5 dans l'outremer bleu et Na^2S dans l'outremer vert, ce qui expliquerait la différence d'action de l'acide chlorhydrique. Quelques autres chimistes (Stolzel, Ritter, Wilkens) y admettent en outre la présence de polythionates de soude (notamment d'hyposulfite). D'autres, enfin, pensent que l'outremer renferme du sulfure d'aluminium ou de silicium. M. Schutzenberger a démontré la présence de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1109. — Le mémoire détaillé se trouve dans *Liebig's Annalen*, t. CLXXXIV, p. 132.

composés oxygénés du soufre dans l'outremer en traitant celui-ci par HCl dans un courant d'acide carbonique; les gaz dégagés étaient reçus dans de l'eau ; il se produisit dans cette eau un dépôt de soufre, ce qui indique la présence simultanée de SO^2 et de H^2S. M. Hoffmann a apporté une autre preuve de la présence des composés oxygénés du soufre en traitant l'outremer par une solution d'iode; le sulfure de sodium fournit ainsi de l'iodure de sodium et du soufre; le sulfite, de l'acide iodhydrique et du sulfate ; l'hyposulfite, de l'iodure de sodium et du tétrathionate. Il a reconnu que la présence de ces combinaisons oxygénées dans l'outremer bleu distinguent celui-ci de l'outremer vert, mais que leur proportion est très-faible; cette présence doit peut-être être attribuée à une oxydation partielle de l'outremer. M. Hoffmann est même porté à croire que c'est là la seule différence entre les deux outremers, car, d'après ses expériences, l'addition de soufre n'est pas indispensable, comme on le pensait, pour transformer l'outremer vert en outremer bleu.

L'auteur a cherché à préciser ces relations avec plus de netteté. Il a choisi des outremers verts et bleus, riches en silice, de la fabrique de Marienberg, dans la Hesse. Pour y déterminer la quantité de soufre mise en liberté par la décomposition, l'outremer était chauffé avec HCl, et le tout évaporé à sec; le résidu de silice et de soufre était traité par l'acide fluorhydrique et le soufre restant finalement seul était pesé.

Une autre quantité était traitée de même en présence d'une solution d'iode; le soufre séparé dans ces conditions contient, outre le soufre précédent, celui qui, par l'acide chlorhydrique seul, se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré, tandis que le sulfite et l'hyposulfite existant dans l'outremer se transforment en sulfates. Enfin un troisième essai était fait avec une solution titrée d'iode; la réaction achevée, on titrait l'iode resté libre. Les chiffres ainsi obtenus ne peuvent pas servir à calculer directement la proportion de sulfure, de sulfite, de sulfate, etc.; mais ils ont montré que la quantité d'acide sulfurique qui se produit dans la décomposition par l'acide chlorhydrique ne préexiste pas dans l'outremer, mais doit se produire pendant la décomposition, sans doute par le dédoublement de l'acide pentathionique qui se forme d'abord par l'action mutuelle de SO^2 et de H^2S.

La calcination de l'outremer à l'air le décolore en partie; le

produit calciné retient de l'acide sulfurique après son lavage à l'eau; on en peut conclure qu'une partie de l'acide sulfurique trouvé dans l'outremer provient d'une semblable oxydation pendant la fabrication, oxydation qui détruit une quantité correspondante de l'outremer. Cet acide sulfurique, ou plutôt le sulfate de soude, ne pouvant être enlevé par des lavages à l'eau, est très-probablement retenu mécaniquement par l'outremer, comme il peut l'être du reste aussi par l'argile.

Dans l'espoir d'enlever les sels ainsi retenus, l'auteur a chauffé à 180° de l'outremer avec de l'eau ; la solution accuse bien les réactions des sulfites et hyposulfites, mais ces sels ne sont jamais enlevés complétement, même à 200°. La solution obtenue à 200° est très-alcaline et renferme du sulfure ; le produit insoluble, traité par la potasse, lui cède beaucoup de soufre, ainsi que de l'alumine.

Ce qui montre toutefois que les combinaisons oxygénées du soufre ne sont pas indispensables à la constitution de l'outremer bleu, c'est qu'on peut obtenir celui-ci à l'aide de l'outremer vert sans que le mode de distribution du soufre change. Jusqu'à présent on a pu transformer l'outremer vert en outremer bleu par les procédés suivants :

1° Oxydation par l'air ou par fusion avec du chlorate de potasse; 2° par l'action de SO^2 (action du soufre au contact de l'air); 3° par l'action du chlore; 4° par l'évaporation avec une solution de sel ammoniac. Enfin, d'après Gmelin, cette transformation s'effectue lentement à froid au contact de l'air.

A ces méthodes, l'auteur ajoute les suivantes :

1° Action répétée de l'iode au contact de l'air;

2° Action d'une solution d'iode à 140-160° (à une température plus élevée, il y a destruction complète);

3° Fusion avec acide borique ;

4° *Action de l'eau à* 160° ;

5° *Action à chaud de quelques solutions métalliques concentrées.*

Toutes ces réactions peuvent s'expliquer par une soustraction d'acide sulfurique à l'outremer vert. Si l'on chauffe de l'outremer vert avec de l'eau à 160°, il prend une belle couleur bleu clair. Son poids reste à peu près invariable et l'eau n'enlève que

des traces de combinaisons sodiques; la composition élémentaire n'est donc pas sensiblement modifiée et l'analyse montre que le soufre est distribué dans cet outremer bleu par voie humide comme dans l'outremer vert. Cela montre que les produits d'oxydation qui se forment dans la fabrication ordinaire ne font pas partie constituante de l'outremer bleu. L'auteur pense que la différence entre les deux outremers réside dans la soustraction d'un peu de sulfure de sodium, mélangé ou combiné à l'outremer vert (1). Dans le fait, si l'on chauffe l'outremer bleu avec du sulfate de soude et du charbon, on le transforme en outremer vert.

Si l'on chauffe de l'outremer vert avec une solution concentrée de sulfate de zinc, on obtient de l'outremer bleu, qui est zincifère, et la solution contient une certaine quantité de soude. Mais il n'y a pas seulement ici un échange de sodium contre du zinc, mais une altération plus profonde, car la potasse enlève facilement de l'alumine, de la silice et du zinc au produit.

Action de différentes solutions salines sur les métaux ; par M. A. WAGNER (2).

L'auteur a étendu au cuivre, au zinc, au plomb, à l'étain, ainsi qu'au métal anglais, au laiton et au maillechort les expériences qu'il avait entreprises sur le fer (t. XXV, p. 237).

Les métaux étaient en lames de 11^{cq}, 831 de surface et plongeaient dans 100 centimètres cubes des solutions salines (renfermant $0^{gr},5$ NaCl ou KCl, 1^{gr} AzH^4Cl, $0^{gr},83$ $MgCl^2$, $1^{gr},80$ SO^4K^2, 1^{gr} AzO^3K, 1^{gr} CO^3Na^2, $0^{gr},923$ NaHO). Le contact durait une semaine et on faisait traverser la solution, dans une première série d'expériences (I), par un courant d'air privé de CO^2; dans une seconde série d'expériences (II), par de l'air et de l'acide carbonique. Dans le tableau suivant, qui résume ces deux séries d'expériences, les chiffres indiquent la perte de poids en milligrammes éprouvée par le métal. Le signe + indique la présence du métal en dissolution ; le signe ?, la présence des traces de métal et le signe —, l'absence de métal.

(1) Les diverses déductions de l'auteur ne sont pas sans présenter des contradictions. (*Rédaction.*)

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXI, p. 259.

SOLUTIONS.		CUIVRE.	ZINC.	PLOMB.	ÉTAIN.	MÉTAL ANGLAIS (1).	LAITON (2).	MAILLECHORT (3)	FER.
Eau distillée.	I.	?	?	?	0	0	0	0	0
		1	14	3	—	—	—	—	29
	II.	+	+	+	0	0	+	+	+
		3	19	8	—	—	4	4	54
Chlorure de sodium ou potassium..	I.	0	0	0	0	0	0	0	0
		4	7	21	6	9	2	1	42
	II.	+	+	+	0	?	+	+	+
		115	38	12	—	1	80	61	72
Sel ammoniac.....	I.	+	+	+	0	0	+	+	0
		904	51	12	5	3	269	86	45
	II.	+	+	+	0	0	+	+	+
		138	36	5	—	—	167	116	76
Chlorure de magnésium	I.	0	+	?	0	0	+	+	?
		5	18	20	1	1	4	3	49
	II.	+	+	+	0	?	+	+	+
		112	51	35	-	1	92	67	65
Sulfate potassique.....	I	0	0	0	0	0	0	0	
		—	30	—	2	1	—	—	
	II.	+	+	0	0	0	+	+	
		4	53	—	—	—	4	4	
Salpêtre.....	I.	0	0	0	0	0	0	0	
		—	9	14	3	1	—	—	
	II.	+	+	+	+	+	+	+	
		3	37	20	1	1	3	4	
Cte de sodium.	I.	0	0	0	+	+	0	0	0
		—	13	—	7	6	—	—	—
Soude.....	I.	0	+	+	+	+	?	?	
		—	60	430	220	91	2	1	
Eau de chaux.	I.	0		+	0	0	?	0	0
		—	3	137	—	—	2	—	—

(1) 90 °/₀ étain et 10 antimoine.
(2) 64,5 °/₀ cuivre et 35,5 étain.
(3) 70,2 °/₀ cuivre, 29,8 zinc et nickel.

On voit que le cuivre est attaqué par tous les sels mis en expérience, en présence de l'acide carbonique, et surtout par le sel

ammoniac. Il en est de même du zinc; c'est le chlorure de magnésium qui l'attaque le plus fortement. Le tableau rend de même compte de l'action de l'eau distillée et des sels sur le plomb. Ce métal n'est attaqué ni par le sulfate potassique ni par le carbonate sodique. L'étain est à peine attaqué par les chlorures alcalins, un peu plus par les carbonates et très-fortement par la soude caustique.

Revue des brevets français.

109961.—*Procédé de blanchiment des laines et soies de toute origine.* — Tessié du Motay, repr. par Armengaud jeune; 16 octobre.

Le principe de ce procédé repose sur l'action alternative des agents oxydants chauds, des lessives chaudes ou froides, des sulfites ou de bisulfites alcalins, d'acide sulfureux liquide ou gazeux.

109969. — *Perfectionnements dans la production du blanc de plomb et dans les appareils qui s'y rapportent.* — Brumleu, repr. par Armengaud aîné; 19 octobre.

Le blanc de plomb est préparé par l'action, sur le plomb divisé de l'acide acétique, de l'acétate ou de sous-acétate de plomb, en présence de l'air ou de l'acide carbonique dans un appareil oscillant dont le mouvement facilite l'action en renouvelant les surfaces.

Pour obtenir le plomb divisé, l'auteur le verse fondu dans l'eau à travers un tamis, de manière à obtenir de longs fils.

Quant à la description de l'appareil, elle n'est guère possible sans figure; nous renvoyons pour cela le lecteur à la *Revue mensuelle des Brevets*, de M. A. Tavernier (avril 1876).

109981. — *Piles électriques à liquides ou sèches.* — Gillard, repr. par Armengaud aîné; 18 octobre.

La pile à liquides est composée d'un vase extérieur contenant de l'acide chlorhydrique, d'un zinc, d'un vase poreux dans lequel plonge un cylindre de charbon et qui contient du bichromate de potasse de l'acide sulfurique à 66°, un chlorure quelconque et du peroxyde de manganèse.

109990. — *Emploi de nouvelles substances végétales dans le*

tannage des cuirs, peaux, fils, tissus, etc. — MAZURIER jeune et fils, repr. par Armengaud jeune; 19 octobre.

Les auteurs remplacent le tannin, le sumac, etc., par l'eucalyptus et le pangué.

110006. — *Perfectionnements dans l'extraction du phosphore et des phosphures de substances contenant du phosphate d'alumine.* — JOS. TOWNSEND, repr. par Lecanu, 13, rue Gaillon; 19 octobre.

L'auteur chauffe à une haute température (1100° environ), dans des cornues, 100gr de phosphate avec 25 kilogrammes de charbon de bois ou autre avec addition d'un fondant (chlorure de sodium ou borax). Le phosphore est volatilisé et peut être recueilli.

Le fer et les autres métaux contenus dans le phosphate sont convertis en phosphure.

110018—*Procédé de teinture des fourrures.*—MATHIAS, 40, rue de Châlons; 22 octobre.

On applique au pinceau, à l'extrémité des poils, une teinture composée de vernis et de poudres métalliques.

110038. — *Genre de bonbonne à anse et à enveloppe adhérente protectrice.* — FOURNEREAU, repr. par Armengaud jeune, 23, boulevard de Strasbourg; 23 octobre 1875.

110040.—*Appareils destinés à utiliser les courants électriques d'une pile à liquides ou sèche et appliqués à la fabrication de la soude et du chlorure de chaux.* — GILLARD, repr. par Armengaud aîné, 45, rue Saint-Sébastien; 23 octobre 1875.

110041. — *Procédé de fabrication de l'ammoniaque au moyen de l'azote de l'air et de l'hydrogène de l'eau.*—GILLARD, repr. par Armengaud aîné; 25 octobre.

Nous devons nous borner à signaler ces deux brevets dont la description sommaire serait incompréhensible.

110095. — *Fabrication du savon au moyen de l'électricité.* — VILDÉ, repr. par Aussel, 11, rue des Halles; 26 octobre 1875.

On fait passer dans les mises un courant électrique, le savon se concrète peu à peu sous son influence et par un brassage continu.

Clichy.—Imprimerie PAUL DUPONT, rue du Bac-d'Asnières, (1677, 1-7.)

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 5 JANVIER 1877.

Présidence de M. Gautier.

M. GAUTIER fait hommage à la Société de l'ouvrage qu'il vient de publier et qui est intitulé : *Coloration artificielle des vins ; moyens pratiques de reconnaître la fraude*. L'auteur résume en quelques mots le contenu de ce livre.

La Société procède aux élections annuelles.

M. DEBRAY est nommé président pour l'année 1877.

MM. WURTZ et FORDOS sont élus vice-présidents.

Les deux sociétaires sortants, MM. DE CLERMONT et WILLM, ainsi que les deux vice-secrétaires, MM. MILLOT et TERREIL, sont renommés pour deux ans.

Sont nommés membres du conseil : MM. GAUTIER, POIRRIER, CLOËZ, P. DEPOUILLY et RIBAN, ce dernier pour un an.

Enfin, sur la proposition du Conseil, il est procédé au renouvellement des membres correspondants du Conseil. Sont nommés : MM. LECOQ DE BOISBAUDRAN, CHANCEL, REBOUL et KOLB.

En conséquence, le bureau et le conseil de la Société sont constitués ainsi qu'il suit, pour l'année 1877 :

Président d'honneur : M. DUMAS.

Président annuel : M. DEBRAY.

Vice-présidents : MM. FORDOS, GRIMAUX, SALET et WURTZ.

Secrétaire de la rédaction : M. ED. WILLM.

Secrétaire des séances : M. PH. DE CLERMONT.

Vice-secrétaires : MM. MILLOT et TERREIL.

Trésorier : M. E. CAVENTOU.

Archiviste : M. A. HENNINGER.

Membres du Conseil : MM. BERTHELOT, BOURGOIN, CAILLIOT, CLOËZ, P. DEPOUILLY, FRIEDEL, GAUTIER, JUNGFLEISCH, DE LALANDE, POIRRIER, RIBAN, VOGT.

Membres du conseil non résidants : MM. Lecoq de Boisbaudran, Chancel, Perdoul et Kolb.

Dans la séance du 19 janvier, M. le président a donné connaissance de l'arrêté ministériel approuvant les modifications apportées par la Société à quelques articles de son règlement, notamment celui qui porte à 25 francs la cotisation des membres non résidants.

Voir page 111 la rectification de M. Lecoq de Boisbaudran.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches sur le mélézitose ; par M. A. VILLIERS.

1. En 1870, MM. Allen et Hanburys, pharmaciens à Londres, remirent à M. Berthelot une manne récoltée à Lahore et donnée par le Dr Burton Brown, produite par une exsudation de l'*Alhagi Maurorum*, arbrisseau épineux de la famille des légumineuses. Cette manne, qui est très-abondante en Perse, et est employée comme purgatif et même comme aliment (sous le nom de *Turanjbinj*, n'a pas été jusqu'ici l'objet d'un travail approfondi. M. Berthelot m'a engagé à faire l'étude du sucre qu'elle renferme et a eu l'obligeance de me la confier.

2. J'ai dissous cette manne dans 5 parties d'eau, et j'ai évaporé cette solution jusqu'à consistance sirupeuse, après un traitement par le noir animal. Au bout de quelques mois, le sirop, abandonné à lui-même, s'est pris en masse, par suite de la formation de cristaux petits et brillants. Après avoir essoré ces derniers à la trompe, je les ai fait recristalliser en les dissolvant à chaud dans l'alcool à 60 degrés ; l'alcool a abandonné des cristaux blancs assez volumineux, doués d'une saveur beaucoup moins sucrée que la manne.

3. Ces cristaux contiennent de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent facilement par efflorescence dès la température ordinaire. Ils se dessèchent complétement en quelques heures vers 100 degrés, et en quelques jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Leur formule répond à celle d'un saccharose hydraté.

$$C^{24}H^{22}O^{22}+H^{2}O^{2}.$$

L'analyse a donné la composition suivante :

		Calcul.
C..	39,97	40,00
H.....	6,99	6,66

D'autre part, les cristaux desséchés à l'étuve ont perdu 5,3 pour 100 de leur poids ; la proportion d'eau indiquée par la formule est égale à 5 °/₀, ce qui donne pour la composition du corps anhydre $C^{24}H^{22}O^{22}$.

La substance est dextrogyre et son pouvoir rotatoire a été trouvé égal à + 94°48′ (ce nombre correspondant au corps desséché et à la teinte de passage). Rapporté à la flamme du sodium, il a été trouvé égal à + 88°51′.

Action des acides. — Le pouvoir rotatoire de la dissolution de la substance a changé lentement par l'ébullition avec un peu d'acide sulfurique, et a diminué, en gardant son signe, jusqu'à devenir égal à celui du glucose. Au bout de dix minutes d'ébullition, il était réduit à + 63°8′ (teinte de passage); au bout d'une heure, à + 53° : après quoi, il n'a plus changé.

La substance modifiée par l'acide sulfurique étendu réduit la liqueur de Fehling sur laquelle le sucre primitif n'a aucune action.

Je citerai, comme derniers caractères, l'oxydation par l'acide azotique qui donne de l'acide oxalique sans acide mucique, et enfin le point de fusion, qui est un peu supérieur à 140 degrés.

4. Ces diverses propriétés identifient le sucre de l'*Alhagi* avec le mélézitose, sucre décrit par M. Berthelot, qui l'a découvert dans la manne de Briançon, exsudation sucrée produite par le mélèze. Le mélézitose, en effet, est un sucre isomère avec le sucre de canne ; il renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd facilement par efflorescence. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage, a été trouvé, par M. Berthelot, égal à + 94°,1, nombre très-voisin de celui que j'ai obtenu pour le sucre étudié. De même que pour ce dernier, ce pouvoir rotatoire diminue lentement par l'ébullition sous l'action des acides, et devient égal à celui du glucose. Le mélézitose fond au-dessus de 140 degrés ; l'acide azotique l'oxyde sans formation d'acide mucique.

Ces caractères communs et ces déterminations numériques ne laissent aucun doute sur l'identité du sucre en question et du mélézitose.

5. J'ai déterminé la forme cristalline du mélézitose hydraté. Les cristaux sont des prismes clinorhombiques qui présentent seulement les faces *p* et *m* de la forme primitive, et les faces g_1. Voici les mesures que j'ai effectuées :

Angles mesurés		Calculé.
pm (en avant).....	92°40′	»
pm (en arrière).....	87. 2	87°20′
$p\,g^1$.....	89.36	90.00
$g^1\,m$.....	136.38	»
mm.....	86.30	86.44

6. La manne de l'*Alhagi* contient, en outre, du sucre de canne et une matière sirupeuse réduisant la liqueur de Fehling. On peut isoler le sucre de canne en dissolvant dans l'alcool étendu d'eau l'eau-mère d'où se sont séparés les cristaux de mélézitose et en ajoutant de l'éther jusqu'à commencement de précipitation. Au bout de quelques jours, il se sépare des cristaux non efflorescents et semblables à ceux du sucre de canne, en même temps qu'il se dépose une matière sirupeuse. J'ai pu mesurer quelques angles des cristaux ainsi obtenus et m'assurer de leur identité avec le sucre de canne.

L'eau-mère des cristaux de mélézitose se comporte, sous l'influence des divers réactifs, comme un mélange de sucre de canne, immédiatement interversible par l'action des acides, et de matières étrangères dextrogyres, dont le pouvoir rotatoire ne change pas plus que celui du mélézitose sous l'influence d'une courte ébullition avec de l'acide étendu. Entre tous ces corps, le sucre de canne est le seul immédiatement fermentescible sous l'influence de la levûre de bière. Voici les divers résultats donnés par cette eau-mère :

1° *Par la liqueur de Fehling* (100^{cc} = 0^{gr},1 de sucre). — Les volumes réduits par 10 centimètres cubes d'une solution étendue faite avec l'eau-mère ont été :

Avant l'inversion.... 59^{cc} Après l'inversion.... 91^{cc}

d'où l'on conclut :

Sucre de canne, sur 100^{cc} de la solution..... 3^{gr},2 ;

2° *Par les pouvoirs rotatoires.* — Les déviations observées pour la flamme de sodium (l = 200^{mm}) ont été :

Avant l'inversion.. + 17°58′ Après l'inversion.. + 11°40.

d'où l'on conclut :

Sucre de canne, sur 100cc..... 3,3

3° *Par la fermentation.* — 2 centimètres cubes de la solution ont dégagé 17cc,5 d'acide carbonique, d'où l'on conclut

Sucre fermentescible : 100cc = 3,5.

On voit que les nombres obtenus avec cette eau-mère donnent des résultats concordants, en supposant les changements produits seulement par l'inversion ou la fermentation du sucre de canne.

Il est intéressant de signaler la coexistence dans une même exsudation végétale de deux saccharoses isomères, sucre de canne et mélézitose.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot, au Collége de France.

Remarques sur la communication précédente de M. Villiers et sur la constitution des sucres isomères du sucre de canne; par M. BERTHELOT.

Le travail de M. Villiers, me paraît fort intéressant. En effet, il établit la diffusion du *mélézitose* dans le règne végétal ; ce sucre, observé à la fois dans les exsudations d'un conifère et d'une légumineuse, en France et dans l'Afghanistan, se retrouvera sans doute dans bien d'autres produits botaniques. Déjà la même remarque avait été faite pour le *tréhalose*, sucre que j'ai découvert dans la manne d'un *Échinops*, en 1857 (août 1857, *Comptes rendus de la Société de biologie*), qui fut retrouvé trois mois après, sous le nom de *mycose* (*Comptes rendus mensuels de l'Académie de Berlin*, 2 novembre 1857), par Mitscherlich dans le seigle ergoté, et que M. Müntz a observé récemment dans un grand nombre de champignons et de moisissures. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, p. 60.)

La présence simultanée du sucre de sucre de canne (saccharose ordinaire) et du mélézitose dans un même produit végétal ne mérite pas moins l'attention, en raison de la parenté qu'elle fait soupçonner entre le mode de formation de ces deux sucres isomères.

D'après la théorie des saccharoses (1), ces corps, dont la com-

(1) *Leçons professées devant la Société chimique de Paris en 1862*, p. 276, chez Hachette.

position est la même que celle du sucre de canne, seraient formés à la façon des éthers mixtes, par l'union de deux alcools polyatomiques, c'est-à-dire de deux glucoses isomères réunis avec élimination d'eau. Le saccharose ordinaire, le mélitose, le lactose (sucre de lait), fournissent, en effet, deux glucoses distincts par leur dédoublement. A ce point de vue, il est remarquable que le produit final de l'action des acides sur le mélézitose, aussi bien que sur le tréhalose, soit au contraire un sucre unique, le glucose de raisin : c'est du moins ce qui semble résulter des mesures relatives au pouvoir rotatoire. Cette identité des deux molécules glucosiques régénérées rend le tréhalose et le mélézitose comparables à l'éther ordinaire, formé par l'association de deux molécules du même alcool. Il y a plus : si l'identité et l'unité spécifique du glucose fourni par deux saccharoses isomères, tels que le tréhalose et le mélézitose, était regardée comme définitivement établie, il serait permis d'en conclure, je crois, que deux molécules d'un même glucose peuvent être réunies de plusieurs manières différentes, suivant la molécule d'eau substituée.

Pour préciser davantage, envisageons un glucose comme un alcool polyatomique complexe, jouant à la fois le rôle d'un alcool pentatomique et d'un aldéhyde monoatomique, conformément à la théorie que j'ai proposée en 1862 (1), et qui paraît aujourd'hui généralement adoptée. Cette fonction complexe pourra être représentée par la formule

$$C^{12}H^{2}\{-\}O^{2}\{H^{2}O^{2}\}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2}).$$

Soit une seconde molécule de glucose identique avec la première, nous pourrons associer ces deux molécules de glucose de plusieurs façons différentes, suivant la fonction mise en jeu par chacun d'eux dans cette association. Il en résultera trois types isomères distincts, savoir :

1° Un *éther mixte*, dérivé de la fonction alcoolique mise en jeu dans les deux glucoses et capable de remplir deux fois le rôle d'aldéhyde et huit fois le rôle d'alcool, conformément à la théorie des fonctions mixtes, que j'ai signalée dès 1855 et développée dans ma *Chimie organique fondée sur la synthèse*,

(1) *Leçons professées devant la Société chimique de Paris*, les 7 et 14 mars 1862, p. 328, chez Hachette.

t. II, p. 24; Sur la fonction d'aldéhyde alcool en particulier, p. 149, etc., 1860.

Je ne m'étendrai pas sur l'hypothèse d'après laquelle les cinq molécules d'eau alcoolique rempliraient des rôles différents (par exemple, ceux d'alcools primaire, secondaire, tertiaire, etc.); ce qui donnerait naissance à toute une variété d'éthers mixtes isomériques, suivant que l'association des deux glucoses aurait lieu, aux dépens de l'une ou de l'autre de ces molécules, dans chacun d'eux.

2° Un *aldéhyde mixte*, dérivé de la fonction aldéhyde mise en jeu dans les deux glucoses, avec séparation des éléments de l'eau, H^2O^2. On obtiendra ainsi un nouveau corps, jouant le rôle d'aldéhyde une seule fois comme ses générateurs : il sera formé à la façon de l'aldéhyde cinnamique, qui dérive des aldéhydes éthylique et benzylique; ou bien encore à la façon de l'aldéhyde crotonique, qui dérive de 2 molécules d'aldéhyde ordinaire. Cet aldéhyde mixte sera en même temps un alcool polyatomique, qui paraît devoir être dix fois alcool (ou cinq fois alcool, dans le cas où l'un des alcools serait subordonné à l'autre).

3° Un *éther-aldéhyde*, dérivé de la fonction aldéhyde de l'un des générateurs et de la fonction alcoolique de l'autre. Ce corps sera une fois aldéhyde et, probablement, neuf fois alcool (ou quatre fois).

Il serait facile de traduire ces relations par des formules, soit dans la notation que j'ai adoptée, soit dans la notation atomique, soit dans toute autre; mais je préfère m'en abstenir, de telles formules étant sujettes, à mon avis, à obscurcir la généralité des déductions et à masquer les vraies théories scientifiques sous le voile trompeur d'un symbolisme illusoire et parfois non justifié.

En résumé, l'union de 2 molécules d'un seul et même glucose, envisagé tour à tour comme aldéhyde et comme alcool, engendre trois types distincts de saccharoses isomères. Entre ces trois types, le premier (éther mixte) et le troisième (éther-aldéhyde) seront seuls capables de reproduire leurs générateurs par simple hydratation, sous l'influence des acides ou des ferments.

Il n'est pas besoin de rappeler ici que, si l'on considère deux glucoses distincts, les cas d'isomérie, ou plutôt de métamérie, se multiplient étrangement. Cette interprétation suffirait même au cas actuel, si l'un de ces glucoses générateurs était lui-même altérable par une action prolongée des acides et lentement transfor-

mable en glucose ordinaire. Mais il m'a paru utile de montrer comment la théorie prévoit l'existence de plusieurs saccharoses isomères, dérivés d'un seul et même glucose et capables de le régénérer, à la façon du tréhalose et du mélézitose.

Sur la purification de l'acide valérique; par M. LESCOEUR.

Le valérate d'ammoniaque usité en thérapeutique est, d'après M. Berthelot, un valérate acide de la formule

$$AzH^4O,C^{10}H^9O^3 2C^{10}H^{10}O^4 \text{ (1)}$$

Il existe des valérates de potasse et de soude de composition correspondante :

$$NaO,C^{10}H^9O^3,2C^{10}H^{10}O^4 = KO,C^{10}H^9O^3,2C^{10}H^{10}O^4$$

susceptibles de cristalliser, pouvant être employés avec avantage à la préparation de l'acide valérique dans un grand état de pureté.

Préparé par l'oxydation de l'huile de pommes de terre, l'acide valérique ordinaire est mélangé des acides gras voisins et d'éther valéro-amylique, et la distillation fractionnée ne suffit pas à le purifier. On y arrive, au contraire, très-commodément en passant par les valérates de potasse ou de soude.

Pour préparer ces sels, il suffit de dissoudre, en chauffant, un équivalent de valérate neutre dans un peu plus de deux équivalents d'acide valérique et d'abandonner à cristallisation dans un lieu frais. Les cristaux sont desséchés sur des briques poreuses et finalement soumis à la presse entre plusieurs doubles de papier à filtrer.

a) Pour retirer l'acide valérique de ces produits, un premier procédé consiste à les traiter par l'eau tiède. Il y a décomposition du sel acide et mise en liberté d'acide valérique, sous forme d'une couche huileuse.

b) Il est préférable d'introduire le produit sortant de la presse dans un appareil distillatoire et de le soumettre à l'action de la chaleur; au-dessous de 200°, il ne passe que de l'eau; un peu au-dessus de 200°, la distillation s'établit d'une manière régulière;

(1) Notation en équivalents.

on interrompt quand la température atteint 300°. Les premiers produits sont rejetés, le reste mis à part.

C'est de l'acide valérique pur, distillant entièrement à 174° (corrigé) sous la pression de 770^{mm}. Il reste liquide à 15°; sa densité à la température de 14°,5 est égale à 0,948, il dévie à droite la lumière polarisée, la rotation imprimée au rayon jaune par une longueur de dix centimètres de liquide a été de + 1° environ.

Sur la précipitation, par l'ammoniaque, de l'acide phosphorique en présence de la chaux, de la baryte, de la magnésie, de l'alumine et de l'oxyde de fer; par M. M. PELLET.

1° *Baryte et chaux.* — Liqueur contenant 1 gramme d'acide phosphorique, chaux en quantité insuffisante pour former du phosphate tricalcique; baryte, en quantité suffisante pour saturer tout l'acide phosphorique.

En ajoutant de l'ammoniaque, on a un précipité contenant toute la chaux à l'état de phosphate tribasique.

L'excès d'acide phosphorique s'est combiné à la baryte.

2° *Baryte et magnésie.* — En mettant dans les mêmes conditions de la magnésie et de la baryte, l'ammoniaque donne d'abord du $PhO^5 2MgO,HO$ et puis du phosphate de baryte.

3° *Chaux et magnésie.* —En substituant dans l'expérience n° 1, la magnésie à la baryte, l'ammoniaque précipite le phosphate de chaux, et ensuite l'excès d'acide phosphorique se combine à la magnésie.

Enfin, dans un mélange contenant:

3 parties de PhO^5, de la chaux saturant les $^3/_6$ de cet acide, de la magnésie en saturant les $^2/_6$ et de la baryte en excès, on aura par l'ammoniaque :

Toute la chaux à l'état de $PhO^5 3CaO$.

la magnésie id. $PhO^5 2MgO,HO$,

et l'excès d'acide phosphorique à l'état de phosphate de baryte.

4° Si l'on a de l'acide phosphorique, plus de la chaux, baryte, magnésie, alumine et oxyde de fer, chacune des bases pouvant saturer l'acide phosphorique, l'ammoniaque donnera du phosphate tricalcique, de l'alumine et de l'oxyde ferrique.

Comme essai quantitatif, nous avons fait le suivant :

1° Acide phosphorique..... 1 gramme.
CaO et MgO en excès, puis ammoniaque.
Le précipité recueilli sur filtre et calciné pesait 2,165, correspondant à 0gr,991 PO^5 (en calculant l'acide phosphorique précipité à l'état de $PO^5 3CaO$).

2° Acide phosphorique..... 2 grammes.
Chaux..... ..... 0,525.
Magnésie..... .... 0,882.
Précipité formé... ..... 3gr,390.
Si le précipité est formé de..... $PO^5 3CaO + PO^5 3MgO$.
Le poids devrait être de..... $PO^5 3CaO$.... 0,969
$PO^5 3MgO$... 1,922 (correspondant à 0,882 MgO.

2,891

Mais si le précipité est formé de. $PO^5 3CaO$.
et $PO^5 2MgO$.

Le poids total devrait être de :

$PO^5 3CaO$ — 0,969 = PO^5 0,441.
$PO^5 2MgO$ — 2,432 = PO^5 1,556.
Poids total. 3,401 2,000.

En résumé : de l'acide phosphorique mis en présence de la chaux, baryte, magnésie, alumine et fer, additionné d'ammoniaque, donne naissance à un précipité qui sera composé de :

1° $PhO^5 3CaO, Al^2O^3$ et Fe^2O^3, si toute la chaux est en excès pour former, avec l'acide phosphorique, le phosphate tribasique ;

2° De $PO^5 3CaO$, $PO^5 2MgO$, Al^2O^3, Fe^2O^3, si la chaux ne sature qu'une partie de l'acide phosphorique ;

3° De $PO^5 3CaO$, $PO^5 2MgO, HO$, $PhO^5 3BaO, Al^2O^3$ et Fe^2O^3, si la chaux et la magnésie ensemble ne saturent pas l'acide phosphorique.

Sur le dosage de l'alumine et de l'oxyde de fer en présence de l'acide phosphorique; par M. H. PELLET.

D'après la note précédente sur le partage de l'acide phosphorique entre les bases, on a un procédé de dosage de l'alumine et de l'oxyde de fer, en présence de l'acide phosphorique.

Dans une liqueur acide contenant de l'acide phosphorique, de

l'alumine et de l'oxyde ferrique, on ajoute un excès de chlorure de calcium. (La chaux calculée à l'état de $PhO^5 3CaO$.) On ajoute de l'ammoniaque ; il se forme du phosphate tribasique de chaux, de l'alumine et de l'oxyde de fer. On calcine et on pèse. Le résidu peut être dissous dans l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique dosé par l'urane sur une partie de la liqueur.

Sur une autre partie de la liqueur, on dose le fer par le protochlorure d'étain (procédé F. Weil).

D'après le poids du fer, on a Fe^2O^3.

— de l'acide phosphorique, on a $PO^5 3CaO$.

La différence entre le poids de ces 2 corps et le poids primitif donne l'alumine.

Si on ne peut pas doser l'acide phosphorique par l'urane, le dosage de cet acide peut être fait par l'analyse directe.

Ce procédé ne doit être employé que dans le cas où il y a nécessité de doser l'acide phosphorique, le fer, l'alumine ou tout au moins l'acide phosphorique et l'alumine, le poids inutile du fer pouvant être déterminé très-rapidement.

Si dans la liqueur contenant PO^5, Al^2O^3, Fe^2O^3, on a de l'acide sulfurique, on doit séparer ce dernier pour éviter la formation de sulfate de chaux, pouvant être précipité avec le $PO^5 3CaO$ et $Al^2O^3 + Fe^2O^3$. La séparation a lieu par la baryte.

Dans la liqueur filtrée, l'excès de baryte ne nuit pas, si on a soin de mettre un sel de chaux en suffisante quantité pour précipiter tout l'acide phosphorique à l'état de $PO^5 3CaO$.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les phénomènes qui accompagnent l'électrolyse de l'eau en présence d'électrodes oxydables ; par **MM. J.-H. GLADSTONE et A. TRIBE** (1).

Les auteurs ont opéré sur de l'eau distillée pure, avec les électrodes de zinc, de plomb, de fer, de cuivre et de platine. Avec le

(1) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 218.

	FORMULES.	EAU.	ALCOOL absolu.	ÉTHER D=0,729.	ALCOOL AMYLIQUE.
Bromure de cadmiun.	$CdBr^2.4H^2O$	0,94	3,4	250	16
— d'ammonium.	AzH^4Br	1,29	31,5	830	112
— de sodium...	$NaBr.2H^2O$	1,10	15,9	1200	—
— de potassium	KBr	1,62	750	5000	1700
Iodure de cadmium..	CdI^2	1,13	0,98	3,6	2,0
— d'ammonium..	AzH^4I	0,60	4,0	210,0	20
— de sodium....	$NaI.2H^2O$	0,55	12,0	360	—
— de potassium..	KI	0,71	68,3	370	120
Bromure de Cd et Am.	$2AzH^4Br.2CdBr^2H^2O$	0,73	5,3	280	24
» » »	$4AzH^4Br.CdBr^2$	0,96	Décomposé.		
Bromure de Cd et Na.	$2NaBr\,2CdBr^2\,5H^2O$	1,04	5,7	190	—
Bromure de Cd et K.	$KBr.CdBr^2.H^2O$	0,79	Décomposé.		
» » »	$4KBr.CdBr^2$	1,40	Décomposé.		
Iodure de Cd et Am..	$2AzH^4I.2CdI^2.H^2O$	0,90	0,88	2,1	—
» » »	$2AzH^4I.CdI^2.2H^2O$	0,58	0,70	8,9	1,8
» Cd et Na..	$2NaI.CdI^2.6H^2O$	0,63	0,86	10,1	—
» Cd et K...	$KI.CdI^2.H^2O$	0,94	—	—	—
» » »	$2KI.CdI^2.2H^2O$	0,73	1,4	24,5	4,5

Recherches sur les peroxydes ; par M. T. FAIRLEY (1).

Une solution acide de peroxyde d'hydrogène dissout facilement et rapidement l'argent métallique divisé; un mélange de H^2O^2 et d'acide chlorhydique dissout même l'or et le platine. Ces faits peuvent expliquer l'action des métaux divisés sur une solution neutre de peroxyde d'hydrogène : il y a d'abord oxydation du métal, puis seulement décomposition d'une autre portion de peroxyde d'hydrogène par l'oxyde métallique formé.

On obtient du peroxyde de sodium bien cristallisé en mélangeant des solutions de soude caustique à 20 % et de peroxyde d'hydrogène, qui ne doit pas être en excès, puis précipitant par l'alcool. Les cristaux de peroxyde de sodium ont pour composition $Na^2O^2.H^2O$.

Le mélange des solutions de peroxyde d'hydrogène pur et de

(1) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 237.

nitrate ou d'acétate d'uranium produit un précipité blanc ou jaunâtre qui a pour composition empirique $UO^4,2H^2O$ (1), formule qu'il faut tripler et écrire $U^3O^{12}.6H^2O$; en effet, traité par un alcali, cet hydrate se dédouble en hydrate uranique ordinaire qui reste insoluble et en hydrate peruranique qui se dissout.

L'addition d'alcool à un mélange d'azotate d'urane, de peroxyde d'hydrogène et d'ammoniaque y produit un précipité jaune orange qui a pour composition $U^4O^{10}.2AzH^4,8H^2O$. Le sel de sodium $UO^6.2Na^2O.8H^2O$ se précipite en aiguilles d'un jaune d'or lorsqu'on ajoute du peroxyde d'hydrogène et un peu d'alcool à une solution d'hydrate uranique dans la soude. Le sel de potassium s'obtient de même, mais est beaucoup moins stable.

L'auteur a cherché, mais sans succès, à préparer directement les sels de l'*acide perchromique*. De la quantité de bichromate potassique nécessaire pour décomposer une quantité connue de peroxyde d'hydrogène acidulée d'acide sulfurique, l'auteur tire la conclusion que l'acide perchromique doit avoir pour composition $CrO^6.3H^2O$.

De l'action du magnésium sur quelques sels métalliques; par M. Sergius KERN (2).

Le magnésium, plongé dans une solution concentrée de chlorure manganeux, y produit après 6 à 8 heures un précipité d'oxyde manganoso-manganique Mn^3O^4; il se dégage en même temps de l'hydrogène :

$$3MnCl^2+3Mg+4H^2O=3MgCl^2+Mn^3O^4+4H^2$$

Les sels d'uranium sont convertis par le magnésium, après quelques heures, en une poudre jaune insoluble, qui est du sesquioxyde d'uranium :

$$Ur^2O^2(AzO^3)^2+Mg+H^2O=(AzO^3)^2Mg+U^2O^2.O+H^2.$$

Le bichromate de potassium en solution aqueuse est très-lentement décomposé par le magnésium; il se dégage de l'hydrogène et il se forme du chromate acide de magnésium.

L'action du magnésium sur les sels d'aluminium est extrême-

(1) L'auteur admet sans doute 240 pour le poids atomique de l'uranium. (*Rédaction.*)

(2) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 236.

ment faible ; après quelques jours de contact, il se dépose une petite quantité d'alumine.

Avec les sels de palladium, il y a dégagement d'hydrogène et dépôt de protoxyde de palladium ; une partie du palladium est en outre réduite à l'état métallique, et le métal précipité contient de l'hydrogène occlus.

Les sels de cuivre sont rapidement réduits par le magnésium : il se dépose du cuivre métallique et il se dégage de l'hydrogène.

Une solution de sel ammoniac, en contact avec le magnésium, donne un rapide dégagement d'hydrogène ; un fragment de magnésium de 1 centigr. disparaît totalement en 25 minutes et la solution devient alcaline par suite de la formation d'ammoniaque libre. L'azotate ammonique se comporte de même.

Action de l'eau et de diverses solutions salines sur le cuivre ; par M. T. CARNELLY (1).

Des feuilles de cuivre bien décapées, de 1 centimètre carré de surface, étant mises en contact avec 100cc d'eau ou de la solution saline (azotates de potassium et de sodium ; sulfates de calcium, de potassium et de magnésium ; chlorures de potassium et de sodium, sulfate, azotate et chlorure d'ammonium) : dans tous les cas, on constate la présence de cuivre dissous ; l'action des sels ammoniacaux est beaucoup plus marquée que celle des autres sels ; c'est ce qui explique pourquoi les eaux souillées de matières azotées et qui, par conséquent, deviennent fortement ammoniacales, attaquent fortement les vases de cuivre.

Sur l'iodate mercurique ; par M. C.-A. CAMERON (2).

D'après M. Rammelsberg et M. Pleischl, l'iodate mercurique ne peut pas s'obtenir par précipitation ; cette assertion n'est vraie que lorsque l'on emploie le chlorure mercuriqne. Si l'on ajoute de l'acide iodique à une solution d'oxycyanure de mercure, il se forme un précipité amorphe, à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique et difficilement attaquable par

(1) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 199.
(2) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 223.

l'acide azotique. L'acide iodique et les iodates alcalins donnent le même précipité d'iodate mercurique avec l'azotate et l'acétate mercuriques, mais non avec le chlorure. L'iodate mercurique se dissout facilement dans les chlorures, bromures, iodures et cyanures alcalins, ainsi que dans l'hyposulfite de sodium. Les acides iodhydrique et bromhydrique le décomposent avec mise en liberté d'iode ou de brome. A froid, il faut 4 molécules d'iodure, etc., alcalins pour dissoudre 1 molécule d'iodate ; à chaud, il n'en faut que 2 molécules. L'évaporation de la solution fournit d'abord des cristaux d'iodate alcalin, puis des iodosels, chlorosels, etc. de mercure. Lorsqn'on chauffe à 200°, avec de l'eau, un mélange de chlorate de potassium et d'iodure mercurique la couleur de ce dernier disparaît et, par le refroidissement, il se dépose des cristaux entièrement solubles dans l'eau et formés d'iodates de potassium et de chlorure mercurique.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur une nouvelle méthode de substitution du chlore et du brome dans les composés organiques; par **M. O. DAMOISEAU** (1).

Un grand nombre de corps qui ne sont attaqués que difficilement par le chlore et par le brome le sont avec facilité en présence de charbon animal, agissant comme corps poreux. Le charbon qu'emploie l'auteur est préparé d'après la méthode de M. Bussy, c'est-à-dire par calcination d'un mélange de sang desséché et de carbonate de potasse, lessivant avec soin et calcinant de nouveau.

En faisant passer sur ce charbon, chauffé dans un tube, de 250 à 400°, un mélange en proportion convenable de chlore et de vapeur de *chlorure d'éthyle*, on voit bientôt apparaître d'épaisses fumées de HCl et des gouttelettes huileuses ruisseler le long des parois. La substitution s'opère d'une manière si nette que l'on peut à volonté, en faisant varier la proportion de chlore, obtenir les chlorures d'éthyle monochloré, bichloré, trichloré, tétrachloré et perchloré. Ce dernier corps peut être obtenu ainsi à bas prix.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 60.

son second atome de brome contre du chlore et produit du chlorure d'éthylène.

Quant au perchlorure de phospore, il est sans action sur le bromure d'éthylène.

Acides acétique et succinique. — Le premier donne naissance à de l'acide monochloracétique, qui a été transformé en éther $CH^2Cl.CO^2C^2H^5$, bouillant à 143°.

D'après M. Mueller, l'acide succinique, traité par $SbCl^5$, fournit l'acide chlorosuccinique, dont du reste il ne donne pas la description. L'auteur ne confirme pas ce fait et, d'après lui, l'acide succinique n'est pas modifié par $SbCl^5$.

Benzine. — Lorsqu'on introduit peu à peu de la benzine dans du perchlorure d'antimoine, il se produit une élévation de température et il se dégage des torrents de HCl. Si l'on introduit alors le tout dans de l'acide chlorhydrique, il se sépare un liquide qui, soumis à la distillation, fournit d'abord de la benzine, puis de la *benzine monochlorée*, à 136° ; le résidu de la distillation, à cette température, renferme de la *benzine bichlorée*, sublimable et fusible à 51-52°.

Acide benzoïque.—Il se forme de l'acide chlorobenzoïque, ainsi que l'a déjà constaté Gerhardt.

Phénol. — Ajouté peu à peu à du perchlorure d'antimoine, le phénol est énergiquement attaqué et complétement détruit. Le perchlorure de phosphore le transforme comme on sait en benzine chlorée.

Acide salicylique et acides oxybenzoïques isomères. — L'acide salicylique fut traité par plusieurs molécules $SbCl^5$ (pour maintenir le mélange liquide) à une température inférieure à 100°. Le mélange fut alors versé dans de l'acide chlorhydrique et le produit séparé fut traité par l'eau bouillante, puis par un mélange d'eau et d'alcool. L'eau bouillante fournit, par le refroidissement, des aiguilles d'*acide chlorosalicylique* $C^7H^5ClO^3$, fusible à 163°; l'alcool bouillant faible, employé ensuite comme dissolvant de la partie insoluble dans l'eau, fournit des cristaux prismatiques d'*acide dichlorosalicylique* $C^7H^4Cl^2O^3$, fusibles à 214°; ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Traité par la potasse, cet acide se transforme en acide gallique, mais cette réaction est moins nette qu'avec l'acide diiodosalicylique.

L'*acide paroxybenzoïque* peut être facilement, et à volonté,

transformé en acide monochloré et en acide bichloré par l'action de $SbCl^5$. En le chauffant vers 70° avec 2 molécules environ de $SbCl^5$ on obtient l'*acide chloroparoxybenzoïque*, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, avec addition de noir animal, après qu'on a versé le mélange dans de l'acide chlorhydrique. Si l'on emploie le double de $SbCl^5$ et si l'on chauffe plus longtemps, on obtient l'*acide dichloroparoxybenzoïque* qu'on purifie de même.

L'acide *monochloré* forme de petites aiguilles peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, fusibles à 169-170° (Peltzer avait indiqué 188°).

L'*acide dichloré* ressemble au précédent, il fond à 255-256° et se sublime facilement.

L'acide *oxybenzoïque* ne produit que des matières résineuses par l'action de $SbCl^5$.

Recherches sur la constitution des fulminates ; par M. A. STEINER (1).

I. Décomposition du fulminate de mercure par H^2S. — L'hydrogène sulfuré sec agit sur le fulminate de mercure en produisant un corps très-altérable. Si l'on opère dans l'éther, le liquide filtré laisse, par l'évaporation lente du dissolvant, le nouveau composé accompagné de soufre libre et d'une solution aqueuse de sulfocyanate ammonique et d'acide oxalique. On ajoute à ce résidu de l'eau qui y produit un trouble, on décante en entraînant le soufre en suspension et l'on répète ce lavage jusqu'à ce que l'eau agitée ne se trouble plus ; on verse alors le résidu sur un filtre et on le lave aussi longtemps que les eaux de lavage accusent la réaction du sulfocyanate.

Le composé ainsi obtenu forme des prismes microscopiques insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il se décompose à une température inférieure au point d'ébullition de l'éther, aussi ne peut-on distiller sa solution éthérée. Il représente une combinaison d'acide fulminique et d'hydrogène sulfuré

$$C^2H^4Az^2O^2S = C^2H^2Az^2O^2.H^2S$$

et constitue un dérivé de la sulfo-urée.

$$\begin{matrix} H^2 \diagdown \\ AzO^2 \diagup \end{matrix} C - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagdown S \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 779.

L'eau le dédouble à une douce chaleur en sulfocyanate d'ammonium et CO^2. L'ammoniaque aqueuse le décompose avec effervescence en produisant du sulfocyanate d'ammonium en quantité théorique.

L'acide oxalique et le sulfocyanate d'ammonium qui accompagnent ce corps dans sa préparation résultent de l'action d'un excès de H^2S, ainsi que cela a été établi directement ; leur production a lieu suivant l'équation :

$$2C^2H^4Az^2O^2S+H^2S=2CAz^2H^4S+C^2H^2O^4+S.$$

II. Sur un nouveau mode de formation de l'acide fulminurique et sur le nitracétonitrile. — L'auteur a montré que l'ammoniaque aqueuse dédouble le fulminate de mercure en produisant de l'urée et de la guanidine (t. XXIV, p. 376). L'ammoniaque alcoolique agit tout différemment ; par une digestion prolongée à 86°, en tubes scellés, il ne se forme en effet ni urée, ni guanidine, mais du carbonate ammonique, une trace d'un corps nitré et du *fulminurate* basique de mercure ; ce dernier est uni ou mélangé à un composé renfermant du cyanogène et de l'ammoniaque.

Pensant que l'acide fulminurique résulte de la fixation d'eau, comme le corps $C^2H^4Az^2O^2S$ par fixation de H^2S, ce qui en ferait un dérivé de l'urée, l'auteur a cherché à en séparer le reste $C\begin{smallmatrix}O\\AzH^2\end{smallmatrix}$ sous forme d'acide carbonique et d'ammoniaque. L'action de HCl étendu ou de l'ammoniaque alcoolique à 150° n'a fourni aucun résultat précis. L'acide sulfurique concentré agit plus nettement.

Lorsqu'on arrose de fulminurate d'ammonium de 5 ou 6 fois son poids d'acide sulfurique, le mélange s'échauffe et il se dégage CO^2 ainsi que des vapeurs très-irritantes. Si l'on opère dans une cornue, celles-ci se condensent en gouttelettes cristallisables. Ce corps, qui fond vers 10°, est le nitracétonitrile ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther ; traité par l'eau, il s'y dépose en gouttes oléagineuses.

Si l'action de l'acide sulfurique est plus longue et favorisée par une douce chaleur, ce nitracétonitrile se modifie ou se polymérise et se précipite par l'addition d'eau à la solution sulfurique. Cet isomère $C^2H^2Az^2O^2$ se précipite sous forme cristalline et se purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Ce corps est insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. Il

se dissout dans SO^4H^2 concentré et dans l'acide nitrique fumant, qui ne l'attaque pas ; l'addition d'eau le précipite de nouveau. Il rougit le tournesol. Chauffé, il fond, puis déflagre ; en tubes capillaires, il fond à 216°.

Sa solution aqueuse donne, avec le nitrate d'argent, un précipité amorphe blanc, noircissant à chaud ; avec les sels mercuriques, un précipité floconneux qui a pour composition $(C^2HAz^2O^2)^2Hg$.

La baryte bouillante transforme le nitracétonitrile en un acide amorphe, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et dont le sel barytique, bien cristallisé, renferme 32,3 % Ba ; le sel d'argent contient 51,8 % Ag.

La production du nitracétonitrile par l'acide fulminurique montre que ce dernier doit correspondre à l'une des deux formules :

c'est-à-dire qu'il doit renfermer le résidu de l'urée.

III. Constitution des corps $C^6H^{11}Az^9O^3$ et $C^7H^{13}Az^{11}O^3$. — Ces corps se forment, en même temps que l'urée et la guanidine, par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le fulminurate de mercure. Soumis à l'action de AzH^3 alcoolique, le produit $C^6H^{11}Az^9O^3$ fournit CO^2 et AzH^3 en même temps que des flocons bruns, qui sont les mêmes que ceux que fournit l'acide fulminurique. En même temps le liquide alcoolique renferme beaucoup de guanidine. Le composé $C^7H^{13}Az^{11}O^3$ se comporte de même. L'action de l'acide sulfurique concentré est aussi semblable à celle qu'il exerce sur l'acide fulminurique, c'est-à-dire qu'elle donne naissance à du nitracétonitrile.

On peut donc envisager ces produits comme des combinaisons renfermant les restes de l'acide fulminurique et de la guanidine L'auteur leur donne les noms d'*acides fulmitriguanurique* et *fulmitétraguanurique*.

IV. Sels doubles formés par le fulminate de mercure. — Le fulminate de mercure se dissout plus ou moins facilement dans la solution de divers sels, tels que le cyanure de potassium, les sulfocyanates, etc., et se combine à ceux-ci.

Fulminate de mercure et cyanure de potassium

$$C^2HgAz^2O^2 + CAzK.$$

Une molécule CyK, en solution aqueuse, dissout à chaud exactement 1 moléc. de fulminate, avec une couleur jaune-verdâtre.

La solution laisse bientôt déposer des aiguilles solubles dans l'eau et dans l'alcool. Si l'on traite ce sel par un acide, le cyanure de potassium est décomposé et le fulminate de mercure est remis en liberté.

Fulminate de mercure et sulfocyanate de potassium

$$C^2HgAz^2O^2+CAzSK.$$

Belles lamelles peu solubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau bouillante.

La combinaison avec le *sulfocyanate d'ammonium* ressemble à la précédente, mais est plus stable à l'égard de l'eau.

Sur un dérivé de l'éther acétylacétique, l'acide oxypyrotartrique;
par **M. E. DEMARÇAY** (1).

L'*éther acétylacétique*, qui est à la fois acétone et éther $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$, peut fixer l'acide cyánhydrique, à la manière de l'acétone. Il a été chauffé avec son poids de CyH anhydre, au bain-marie, pendant trois jours. Le corps produit, privé de l'excès de CyH, a été traité par l'acide chlorhydrique à chaud, dont on chasse l'excès par une évaporation prolongée au bain-marie. En reprenant ensuite la masse par l'éther, on dissout un corps qui reste sous la forme d'un sirop épais brun. Ce corps, d'après son mode de formation et d'après ses réactions, constitue un *acide oxypyrotartrique :*

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5+CAzH=CH^3\text{-}\underset{\underset{CAz}{|}}{COH}\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

$$CH^3\text{-}\underset{\underset{CAz}{|}}{COH}\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5+2H^2O=CH^3\underset{\underset{COOH}{|}}{COH}\text{-}CH^2\text{-}CO^2H+AzH^3+C^2H^6O$$

L'eau de baryte bouillante décompose cet acide en donnant du carbonate de baryum et un sel incristallisable renfermant un acide qui cristallise en prismes incolores et brillants, fusibles à 78°. C'est l'*acide acétonique* $\begin{array}{c}CH^3\text{-}COH\text{-}CH^3\\ |\\ COOH\end{array}$.

Chauffé vers 220°, l'acide oxypyrotartrique donne lieu à un faible

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1337.

dégagement de CO^2 et de CO et à des produits distillant de 75 à 80°. Les parties inférieures de ce produit renferment de l'eau et un corps distillant à 78-80°, celui-ci paraît être de l'*alcool isopropylique*.

A 210-220°, il passe de l'*anhydride citraconique* mélangé de *citraconate d'isopropyle*.

L'acide oxypyrotartrique est peut-être identique avec l'acide citramalique de Carius.

Action du chloroforme sur les phénolates alcalins; par MM. C. REIMER et F. TIEMANN (1).

Le chloroforme, ainsi que l'a montré récemment l'un des auteurs, agit sur le phénate de sodium, de manière à produire de l'aldéhyde salicylique. Mais le rendement de cette dernière est toujours fort inférieur à ce qu'indique l'équation

$$C^6H^5ONa + 3NaHO + CHCl^3 = C^7H^5O^2Na + 3NaCl + 2H^2O$$

et il se forme beaucoup de produits secondaires. La même observation s'étend à l'action du chloroforme sur les combinaisons des autres phénols, action qui a pour effet d'introduire dans ceux-ci un groupe aldéhydique.

Lorsqu'on ajoute peu à peu 15 p. de chloroforme à 10 p. de phénol dissoutes dans 20 p. de soude (dans 30 p. à 35 p. d'eau), à la température de 50 à 60°, la réaction s'établit aussitôt. La solution se colore peu à peu en violet, puis en rouge foncé. On achève la réaction par une ébullition d'une demi-heure, au réfrigérant ascendant ; on distille ensuite l'excès du chloroforme, puis on acidule légèrement le produit de la réaction. Il se sépare ainsi une huile épaisse, rouge, à odeur d'aldéhyde salicylique. On distille cette aldéhyde, en même temps que le phénol inattaqué, dans un courant de vapeur d'eau, puis on sépare par un filtre mouillé la masse résineuse rouge qui accompagne la partie aqueuse du résidu.

Cette partie aqueuse étant agitée avec de l'éther lui cède un corps cristallisable en aiguilles et qui constitue *l'aldéhyde paroxybenzoïque* récemment décrite par M. Bücking (t. XXVI, p.556). On l'obtient pure par cristallisation dans l'eau bouillante qui l'aban-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 824.

donne en aiguilles incolores, fusibles à 115-116° (Bücking a indiqué 111-112°).

La formation simultanée des aldéhydes isomériques, salicylique et paroxybenzoïque, rappelle la production des acides correspondants à l'aide des phénols alcalins et de l'acide carbonique. M. Kolbe a montré que le phénate de potassium donne un mélange d'acides paroxybenzoïque et salicylique, tandis que le phénate de sodium ne donne que de l'acide salicylique. On pourrait s'attendre à une différence analogue dans l'action du chloroforme sur les phénates alcalins; cependant il n'en est rien et le phénate de sodium conduit au même résultat que celui de potassium.

La résine rouge qui accompagne les aldéhydes précédentes est d'autant plus abondante que la lessive alcaline est plus concentrée. M. Guareschi a montré, il y a quelques années que le chloroforme fournit de l'acide rosolique par son action sur les phénates alcalins. Le corps produit présente en effet les caractères de l'acide rosolique de Dale et Schorlemmer; cette formation s'explique par l'action du phénol sur l'aldéhyde salicylique en présence d'un alcali, qui agit comme déshydratant (1).

Action du nitrate d'éthyle sur l'acide benzoïque en présence de l'acide sulfurique; par M. F. FITTICA (2).

L'auteur a préparé de l'éther nitrobenzoïque en traitant un mélange de nitrate d'éthyle et d'acide benzoïque par l'acide sulfurique. On dissout l'acide benzoïque dans de l'éther absolu, on y ajoute la quantité théorique de nitrate d'éthyle et on laisse couler peu à peu le mélange dans de l'acide sulfurique concentré, en évitant que la température ne s'élève au-dessus de 75°; l'acide sulfurique fumant ou l'anhydride phosphorique ne donnent pas un résultat favorable. Après la réaction, la masse est versée dans l'eau, le liquide éthéré surnageant est distillé au bain-marie et le résidu noir brunâtre, lavé avec une solution de carbonate sodique puis à l'eau, est soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Pendant cette opération, on a vu se déposer dans le tube du réfrigérant des cris-

(1) *Voir* à ce sujet la note de MM. Liebermann et Schwarzer, *Bulletin*, t. XXVI, p. 518.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 794.

taux jaune verdâtre d'éther métanitrobenzoïque, fusibles à 41°. La partie huileuse qui avait passé peut être séparée par la distillation fractionnée en éther benzoïque et en un liquide bouillant entre 270 et 280°. Ce liquide, saponifié par la potasse, fournit un acide cristallisant en petites aiguilles mates, légèrement jaunâtres, fusibles à 137-138°; il constitue une combinaison d'acide benzoïque et d'acide nitrobenzoïque :

$$C^7H^6O^2 + C^7H^5(AzO^2)O^2.$$

On peut dédoubler cette combinaison en la neutralisant par le carbonate barytique et faisant cristalliser le sel de baryum; le sel le moins soluble, décomposé à l'ébullition par l'acide chlorhydrique, donne un acide nitrobenzoïque fusible à 128-130°

Sur les acides nitrobenzoïques; par M. F. FITTICA (1).

L'auteur a continué l'étude du soi-disant quatrième acide nitrobenzoïque, fusible, d'après lui, à 127° et bien distinct de l'acide métanitrobenzoïque fusible à 141° (*Voyez* à ce sujet les notes t. XXIV, p. 561 et suiv. et t. XXV, p. 19 et suiv.). Il n'est pas encore arrivé à trouver un mode de préparation régulier et certain de cet acide, et dans un grand nombre d'opérations, il a obtenu de l'acide métanitrobenzoïque ou un acide nitrobenzoïque fusible à 135-136°, identique ou plutôt, peut-être, présentant une isomérie physique avec l'acide fusible à 127°.

Pour préparer l'acide fusible à 135-136°, on introduit 1 partie d'acide benzoïque dans un mélange de 2 parties d'acide nitrique, d'une densité de 1, 4, et de 2 parties d'acide sulfurique; le mélange est refroidi de temps en temps, pour que la température ne dépasse pas 60°. Le produit est précipité par l'eau, purifié par une cristallisation dans l'eau, puis distillé dans la vapeur d'eau jusqu'à ce que celle-ci n'entraîne plus d'acide benzoïque; enfin, purifié par deux nouvelles cristallisations dans l'eau et saturé par du carbonate barytique (l'emploi de la baryte caustique doit être évité). Le sel de baryum est lavé à l'eau et décomposé à l'ébullition par l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi l'acide benzoïque qui, après deux cristallisations dans l'eau, fond à 135-136°; sa composition répond à la formule $C^7H^5(AzO^2)O^2$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX. p. 788.

Le produit de réduction de cet acide est identique avec celui l'acide fusible à 127°, qui a été décrit antérieurement. On tra l'acide nitrobenzoïque fusible à 135-136° par l'étain et l'acide chlo hydrique, à une température ne dépassant pas 60°; il se form un chlorostannite :

$$[C^7H^5(AzH^2)O^2,HCl]^2+SnCl^2$$

fusible à 141-143°. Ce sel est décomposé par le carbonate sodiq le liquide filtré est acidulé par l'acide acétique et épuisé p l'éther, puis la solution éthérée est distillée. Le résidu, purifié p cristallisation dans l'alcool ou dans l'eau bouillante, fournit le no vel acide amidobenzoïqne.

Pour préparer des quantités un peu considérables de cet acid il est préférable de réduire l'acide nitré, dissous dans un exc d'ammoniaque étendue, par l'hydrogène sulfuré, en n'élevant p la température au-dessus de 80°.

Le nouvel acide amidobenzoïque cristallise en petites aiguill presque insipides, moins solubles dans l'eau que l'acide amid benzoïque; le point de fusion a varié, suivant les préparations, ent 154 et 158°; l'acide métamidobenzoïque fond à 174°. Le sel c plomb $[C^7H^4(AzH^2)O^2]^2Pb$, obtenu par précipitation du sel am moniacal au moyen de l'acétate de plomb, constitue une pou jaune, très-dense, soluble dans 400 parties d'eau chaude, tand que le métamidobenzoate de plomb cristallise en petites aiguill incolores, très-solubles dans l'eau bouillante. Le *sulfate*

$$C^7H^5(AzH^2)O^2]^2SO^4H^2+H^2O$$

est en prismes courts et larges, de couleur jaunâtre, fusibles 235° ; il perd son eau vers 135°; le sulfate de l'acide métamid benzoïque, au contraire, constitue de fines aiguilles blanches soyeuses, fusibles à 225°. Le sulfate, décomposé par l'hydrate d baryum, régénère l'acide amidé primitif, dont le point de fusio s'est cependant un peu élevé (156-160°).

Si, au lieu de réduire par l'hydrogène sulfuré l'acide amidoben zoïque fusible à 135-136° dissous dans un *excès* d'ammoniaque on traite par le même réactif le sel ammoniacal neutre de ce acide, en chauffant au bain-marie, on obtient une combinaison d'acide nitro- et d'acide amidobenzoïque

$$C^7H^5(AzO^2)O^2+C^7H^5(AzH^2)O^2$$

Celle-ci se dépose dans l'eau bouillante en cristaux jaunâtres

mal formés, qui fondent à 158-160°; elle forme un sel de plomb jaune analogue à celui décrit plus haut. L'acide sulfurique concentré le dissout à une douce chaleur; l'eau précipite de la solution de l'acide nitrobenzoïque fusible à 135-136° et la liqueur renferme du sulfate amidobenzoïque.

L'acide nitrobenzoïque fusible à 135-136° se transforme facilement en acide métanitrobenzoïque, lorsqu'on le dissout dans les alcalis caustiques ou dans les terres alcalines ou qu'on le traite par l'acide chlorhydrique concentré. L'éther éthylique, qui fond à 41°, est identique avec l'éther métanitrobenzoïque.

L'auteur croit que les faits précédents viennent confirmer ses assertions antérieures relatives à l'existence d'un quatrième acide nitrobenzoïque; d'après lui, cet acide est peut-être un isomère physique de l'acide métanitrobenzoïque, dans lequel il peut être transformé si facilement.

Sur des corps à isomérie physique;
par **H. A. LAUBENHEIMER** (1).

Nitrométachloronitrobenzine. — L'auteur a signalé ce composé, qui se forme par nitration de la méta-chloronitrobenzine (t. XXVI, p. 292). On chauffe 40 grammes de cette dernière avec 200 grammes d'acide nitrique fumant et rouge, et avec 200 grammes SO^4H^2. Après 25 minutes d'ébullition, on verse le tout dans l'eau froide. Il se précipite une huile jaune qui cristallise par le refroidissement. C'est la nitrochloronitrobenzine en question; elle est accompagnée d'une petite quantité d'un corps qui reste liquide. Elle est un peu volatile avec la vapeur d'eau. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant. Elle exerce sur la peau une action vésicante énergique.

La nitro-*m*-chloronitrobenzine se présente sous quatre modifications isomériques α, β, γ, la quatrième est désignée sous le nom de modification liquide.

Modification α. — Lorsqu'on dissout le produit brut dans une petite quantité d'alcool chaud, il se sépare sous la forme d'une huile dans laquelle se forment peu à peu des cristaux aciculaires; on décante après solidification complète et l'on répète la même

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 760.

opération avec les aiguilles ainsi isolées ; on obtient finalement des prismes volumineux. Si l'on plonge un cristal de cette modification α dans les autres modifications fondues, celles-ci cristallisent dans la même forme.

Ces cristaux sont clinorhombiques et sont maclés suivant la face h^1. Faces observées : h^1, m, e^1, p. Rapport des axes : 1,8873 : 1 : 0,9810. Inclinaison = 114°14'. Angles : $p : p$ pardessus h^1) = 60°18' ; $m : e^1$ = 136°55' ; $m : p$ = 102°3' ; $h^1 : p$ = 114°10'.

La nitro- *m.* chloronitrobenzine α fond à 36°,3. Elle se transforme à la longue dans la modification γ, qui fond à 38°,8 ; la même transformation a lieu par la fusion dans des tubes capillaires.

Modification β. — On l'obtient entre autres en fondant la modification α à 39 ou 40°, puis laissant refroidir. Elle se dépose en longs prismes concentriques. Si l'on plonge un des cristaux β dans une solution éthérée de nitro-méta-chloronitrobenzine, et qu'on laisse évaporer, on obtient la même modification en longs prismes transparents, monocliniques. Rapport des axes : 0,6249 : 1 : 0,5600. Inclinaison du prisme = 91°27'. Faces observées : m, e^1, o^1 d $^1/_2$. Angles : $m : m$ (par-dessus h^1) = 116°3' ; $m : o^1$ = 125°,' ; $e^1 : m$ (en arrière) = 104°2' ; $e^1 : m$ (en avant) = 106°20'.

Cette modification fond à 37°1 et se transforme à la longue dans la modification γ.

Modification γ. — Elle se forme par la transformation des précédents. Quand on verse dans l'eau le produit brut de la nitration de la *m* chloronitrobenzine, celle-ci se dépose sous forme huileuse. En même temps la partie aqueuse laisse déposer de longues aiguilles brillantes ; celles-ci constituent également la modification γ, fusible à 38°,8. Ces cristaux n'ont pu être déterminés, mais d'après leurs propriétés optiques, ils paraissent être orthorhombiques.

Modification liquide. — Elle ne représente en définitive que le produit dans un état de surfusion.

Métachloronitrobenzine. — Elle existe sous deux modifications. La modification fusible à 44°,2 et cristallisée en prismes étant fondue dans des tubes capillaires, et ceux-ci étant refroidis brusquement dans un mélange réfrigérant, on obtient un produit qui fond à 23°,7 lorsqu'on le chauffe de nouveau. Cette petite quan-

tité de produit fusible à 28°7 permet d'en obtenir davantage par son introduction dans la chloronitrobenzine ordinaire fondue. Cette modification est très-instable, car elle se convertit après une demi-heure déjà dans la modification fusible à 44°2.

L'auteur fait suivre ces faits de quelques considérations théoriques sur les isoméries physiques.

Dérivés de la nitro-méta-chloronitrobenzine; par M. A. LAUBENHEIMER (1).

Action de la soude sur la nitro-m-chloronitrobenzine. — Par une ébullition prolongée avec de la soude aqueuse pure, on obtient une solution rouge-orange ; il se dégage de l'ammoniaque et, par le refroidissement, il se dépose du *chloronitrophénate de sodium* mélangé d'un autre corps jaune, qu'on peut enlever par l'éther. Le chloronitrophénate fournit par la distillation avec l'eau, après saturation par un acide, le chloronitrophénol libre. Les eaux-mères renferment de l'azotite de soude ; acidulées et distillées, elles fournissent, outre le chloronitrophénol, un peu d'acide cyanhydrique ; la partie non distillée renferme une résine brune.

Le *chloronitrophénol* $C^6H^3Cl(AzO^2)OH$ ainsi obtenu cristallise dans l'eau en prismes fins, d'un jaune citron, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Il se sublime facilement en aiguilles déliées et brillantes. Il fond à 38°,9 ; fondu dans des tubes capillaires, il se transforme en une modification fusible à 32°,7, mais cette modification est très-instable.

Le *sel de sodium* cristallise en prismes aplatis et brillants, d'un rouge écarlate. Il est anhydre, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Le *sel de potassium* forme des aiguilles écarlates assez solubles. Le *sel de baryum* $(C^6H^4Cl(AzO^2)O)^2Ba+H^2O$ est en fines aiguilles rouges et brillantes, peu solubles.

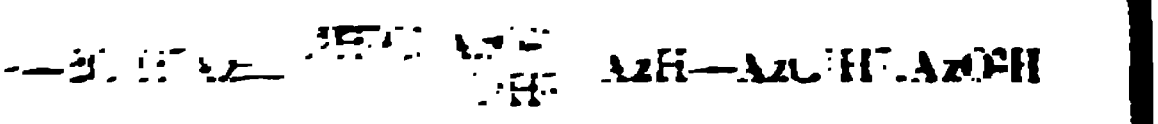
Le *sel de calcium* cristallise par le refroidissement en aiguilles concentriques, d'un jaune serin, peu solubles dans l'eau froide. Le *sel de plomb* est un précipité cristallin orange. Le *sel d'argent* fournit de petites aiguilles rouge cinabre, fort peu solubles.

Le corps jaune, soluble dans l'éther, qui accompagne le chloronitrophénol, présente les caractères que Staedeler a assignés à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 768.

a monochlorophénylène [illegible] le dosage le chlore s'accorde avec cette formule.

Action de l'aniline sur la meta-m-chloronitrobenzine. — La réaction a lieu à froid et donne naissance à la *chloronitrodiphénylamine* et à un nitrite d'aniline.



Le nitrite d'aniline formé agit sur une 3e molécule d'aniline pour donner de la diazo-amidobenzine. Le produit de la réaction, qui s'accomplit à froid en 15 jours, est traité avec de l'alcool et traité à plusieurs reprises par HCl étendu ; on termine par une ébullition avec HCl faible, qui laisse finalement la chloronitrodiphénylamine, qu'on fait cristalliser dans l'alcool, d'où elle se dépose en longues aiguilles brillantes, ayant la couleur de l'alizarine. Ce corps est peu soluble dans l'alcool froid et dans l'acide acétique, soluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone, insoluble dans l'eau. Il ne se combine pas aux acides. Si on le dissout dans de l'acide sulfurique chargé de vapeurs nitreuses, et si on l'étend ensuite d'eau, on obtient une belle coloration rouge-violet.

Si l'on délaie la chloronitrodiphénylamine dans de l'acide acétique, qu'on y ajoute du nitrite alcalin, puis de l'eau, il se produit un précipité jaunâtre, qui est la *chloronitrodiphénylenitrosamine* $\begin{matrix} C^6H^3ClAzO^2) \\ C^6H^5 \end{matrix}>AzAzO$, corps peu soluble dans l'alcool froid, l'éther, le sulfure de carbone, plus soluble dans la benzine, dans laquelle il cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 110°,5.

Réduction par l'étain et HCl. — La réduction de la nitro-*m*-chloronitrobenzine s'effectue facilement au bain-marie. On enlève l'étain par H^2S, on neutralise par la soude et on agite avec de l'éther. Celui-ci dissout la base formée, qui constitue la *chlorophénylène-diamine*.

Cette base cristallise dans l'eau bouillante en lamelles rhomboïdales, fusibles à 72°. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, un peu volatile avec la vapeur d'eau.

La solution aqueuse de chlorophénylène-diamine donne, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc, qui se colore très-rapidement. Les sels de mercure et de cuivre donnent des précipités cristallins. Ces sels sont solubles dans l'eau ; ils se colorent en rouge à l'air.

L'auteur a cherché sans succès à transformer cette chlorophénylène-diamine en phénylène-diamine, par l'action de l'amalgame de sodium.

Quant à la constitution de la nitro-*méta*-chloronitrobenzine, l'auteur pense que les groupes AzO^2 occupent les positions 3 et 4, et le chlore la position 1.

Sur le dérivé sulfoconjugué de l'acide parachlorobenzoïque (chlorodracylique); par M. Th. CŒLLEN (1).

L'acide parachlorobenzoïque fut préparé par l'oxydation du chlorotoluène (bouillant à 155-158°) sous l'influence du permanganate de potasse. On le sépare facilement de l'acide *ortho* par l'eau bouillante, qui dissout très-facilement ce dernier, tandis que l'acide *para* n'est que très-peu soluble.

Cet acide, séché à 100° et pulvérisé, fut soumis à l'action des vapeurs d'anhydride sulfurique. Après quelques jours d'action, il est transformé en un liquide épais brun. On arrive plus facilement au but en employant de l'acide sulfurique fumant, renfermant 90 % SO^3. L'acide produit fut traité par le carbonate barytique et l'on obtint ainsi deux sels de baryum différant par leur solubilité. La majeure partie cristallise en belles tables ; l'autre, qui se dépose dans les eaux-mères, se présente en fines aiguilles.

L'*acide sulfo-parachlorobenzoïque*, séparé de son sel de baryum, cristallise dans l'eau en longues aiguilles blanches, renfermant $3H^2O$ de cristallisation. Sa solution, fortement concentrée à chaud, se prend par le refroidissement en une masse cristalline radiée. Chauffé entre deux verres de montre, il donne un sublimé de lames brillantes, fusibles à 236°, qui constituent de l'acide parachlorobenzoïque ; il se dédouble donc par la chaleur. Il est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de plomb* cristallise en lamelles rhombiques, avec $4H^2O$. — Le *sel de baryum*, avec $3H^2O$, cristallise en tables peu solubles dans l'eau. — Le *sel de cuivre* cristallise en longues aiguilles bleues, efflorescentes, renfermant $6H^2O$. — Le *sel potassique*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 758.

acide cristallise en fines aiguilles ; le sel neutre est moins soluble et forme des cristaux ressemblant au quartz.

Les expériences entreprises dans le but de déterminer la position du groupe SO^3H dans cet acide n'ont encore conduit à aucune solution.

Recherches du laboratoire de l'Université de Gottingen ; par M. M. HUEBNER (1).

Métanitrobenzanilide, par M. *L. Mears*. — Outre les dérivés *para* et *ortho* que fournit la nitration de la benzanilide, on obtient aussi la *méta*-nitrobenzanilide. Si l'on reprend le produit brut par le chloroforme froid, on laisse la paranitrobenzanilide et l'on dissout les dérivés *ortho* et *méta*. Le résidu sec de la solution chloroformique, étant traité par l'alcool bouillant, fournit une première cristallisation en larges aiguilles jaunes. C'est la métanitrobenzanilide, qui fond à 144° ; elle est peu soluble dans l'alcool froid, tandis que le dérivé *ortho* y est assez soluble.

Orthonitracétanilide, par M. *W. Grethen*. — La nitration de l'acétanilide fournit le dérivé *orthonitré* et le dérivé *paranitré*. Ce dernier se précipite presque seul lorsqu'on ajoute de l'eau au produit de la réaction. Le dérivé *ortho* reste dissous et peut être enlevé par l'agitation de la solution acide avec du chloroforme. Il cristallise en lamelles jaunes, fusibles à 78°. Il fournit l'*orthonitraniline*, fusible à 71° par l'action de HCl à 140°.

Métamidobenzanilide ; par M. *Sennewald*. — Elle se forme par la réduction de la métanitrobenzanilide. Elle fond vers 250°, et est à peu près insoluble dans le chloroforme froid, ce qui permet de la séparer facilement de la paramidobenzanilide ; elle forme des prismes rhombiques.

Le *chlorhydrate* $C^6H^4(AzH^2).(AzH.COC^6H^5)^m.HCl$ cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles incolores, peu solubles à froid. Le *sulfate* cristallise de même, ainsi que l'azotate qui est très-soluble.

Sur l'anhydrobenzoyle-diamidobenzine, par M. *Sennewald*. — Cette combinaison, décrite par M. Huebner et ses élèves, renferme encore un groupe AzH, par conséquent un atome d'hydrogène pouvant être échangé contre un radical alcoolique. On ob-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 774.

tient le dérivé amylique par l'action d'un excès d'iodure d'amyle, en présence d'alcool amylique, à 180° en tubes scellés. La réaction terminée, on chasse l'alcool amylique par la distillation, on fait cristalliser dans l'eau l'iodhydrate formé et l'on met la base en liberté par le bicarbonate de soude.

Cette base, $C^6H^4AzC.C^6H^5.AzC^5H^{11}$ cristallise dans l'alcool en tables microscopiques, orthorhombiques, fusibles à 270°.

L'*iodhydrate* forme de longues aiguilles jaune clair, assez solubles, d'une saveur excessivement amère.

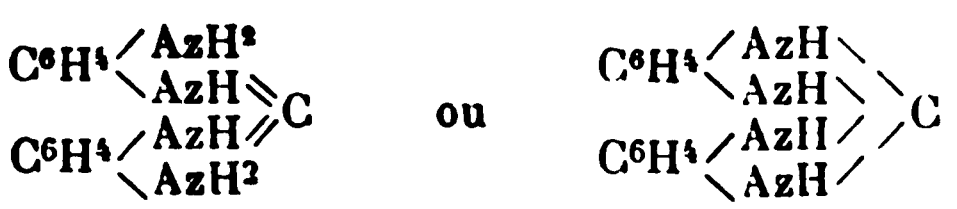
Le *chlorhydrate* cristallise en longues aiguilles très-solubles. Le *sulfate* est en aiguilles peu solubles. L'*azotate* est en aiguilles très-solubles.

L'*éthylanhydrobenzoyle-diamidobenzine* $C^6H^4AzC.C^6H^5AzC^2H^5$ s'obtient comme le dérivé amylique. Son *chlorhydrate* cristallise en aiguilles incolores assez solubles. Il en est de même du *sulfate*.

$$(C^6H^4AzC.C^6H^5.AzC^2H^5)^2H^2SO^4.$$

Action de l'iodure de cyanogène sur les amides, par MM. *H. Huebner et F. Frerichs*. — Si l'on fait agir l'iodure de cyanogène sur les phénylène-diamines *ortho* et *para*, il se sépare de l'iodure d'ammonium, et le carbone du groupe cyanogène se substitue à l'hydrogène.

Les combinaisons ainsi formées sont différentes de la *carbodiphénylimide* de M. Weith. Ces combinaisons renferment $C^{13}H^{12}Az^4$ et peuvent se formuler :



Les expériences effectuées jusqu'à présent ne permettant pas de décider entre ces deux formules, cependant la fonction diacide de cette base paraît plaider pour la première.

L'*orthophénylène-diamine* (fusible à 102°) s'échauffe au contact de CyI sec; le produit de la réaction est partiellement soluble dans l'eau, entièrement soluble dans l'alcool. La solution alcoolique, additionnée d'eau, fournit de longues aiguilles sublimables en cristaux ressemblant à l'alizarine. C'est la base $C^{13}H^{12}Az^4$. Les auteurs en ont préparé les sels suivants :

Sulfate $C^{13}H^{12}Az^4.H^2SO^4+2^1/_2H^2O$. — Petits octaèdres d'un blanc foncé, solubles dans l'eau.

Chlorhydrates $C^{13}H^{12}Az^4.2HCl$ et $C^{13}H^{12}Az^4HCl + 2^1/_2H^2O$. — Le premier se dépose d'une solution dans l'acide chlorhydrique concentré et forme des lamelles violettes qui perdent déjà HCl par la dessiccation sur l'acide sulfurique. Le second, beaucoup moins soluble, se dépose dans l'acide chlorhydrique étendu et cristallise en aiguilles bleu-noir qu'on peut sécher à 130°.

Azotate $C^{13}H^{12}Az^4.HAzO^3 + 2^1/_2H^2O$. — Petites aiguilles brillantes, d'un bleu-noir, qui ne se déshydratent pas à 100° et qui se décomposent à 120-130°.

Chauffée avec du chlorure de benzoyle, cette base fournit le dérivé benzoylique $C^{13}H^{11}Az^4(C^6H^5CO)$, soluble dans l'acide sulfurique avec une couleur violette. L'eau le précipite de cette solution en petites aiguilles jaunes.

La *paraphénylène-diamine*, traitée par CyI, donne de même une base cristallisant en aiguilles jaunes, sublimable en petites aiguilles.

Sur la décomposition de l'acide oxéthyle-carbimidamidobenzoïque par l'acide azoteux; par M. P. GRIESS (1).

Cette combinaison, qui se forme avec d'autres produits par l'action du cyanogène sur la solution alcoolique d'acide métamidobenzoïque, peut se représenter par la formule :

$$\begin{array}{c} C^6H^4.AzH.COOH \\ | \\ CAzH \\ | \\ O.C^2H^5 \end{array}$$

Dissoute dans HCl étendu et traitée par l'acide azoteux, elle se transforme, avec dégagement de gaz azote, en un nouvel acide qui se sépare en lamelles blanches et brillantes. Cet acide est soluble en presque toute proportion dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 189° et a pour composition $C^{10}H^{11}AzO^4$.

Le *sel de baryum* $(C^{10}H^{10}AzO^4)^2Ba + 2H^2O$, obtenu en saturant la solution aqueuse de l'acide par CO^3Ba, forme des lamelles blanches ou des mamelons confus.

Le *sel d'argent* $C^{10}H^{10}AzO^4Ag$ forme un précipité cristallin blanc. L'ébullition de cet acide avec un excès de baryte le dédouble suivant l'équation.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 798.

$$C^{10}H^{11}AzO^4 + H^2O = C^7H^7AzO^2 + C^2H^5OH + CO^2$$

Nouvel acide. Ac. amidobenzoïque.

Ce dédoublement est analogue à celui que subit l'uréthane. Comme cette dernière s'obtient par l'action de AzH^3 sur l'éther chloroxycarbonique, il était à présumer que le nouvel acide pourrait s'obtenir de même par l'action de l'acide amido-benzoïque sur l'éther chloroxycarbonique. C'est ce qui a lieu en effet lorsqu'on fait réagir ces corps dans les rapports indiqués par l'équation :

$$2(C^7H^7AzO^2) + COCl(OC^2H^5) = C^{10}H^{11}AzO^4 + C^7H^7AzO^2.HCl.$$

Acide amidobenzoïque. Nouvel acide.

On peut donc assigner au nouvel acide une constitution analogue à celle de l'uréthane et le désigner sous le nom d'*acide oxéthyle-carboxamidobenzoïque*, avec la formule :

$$\begin{array}{c} C^6H^4.AzH.COOH \\ | \\ CO\text{-}OC^2H^5 \end{array}$$

Sur la diéthyl- et la diméthylbenzamide ;
par **M. F. MALLMANN** (1).

L'auteur a préparé ces dérivés dans l'espoir de les transformer en l'un ou l'autre des acides phtaliques par l'action du phosgène, de même que M. Michler a transformé la diméthylaniline en acide diméthylamidobenzoïque.

La diéthylamine et la diméthylamine anhydres agissent avec énergie sur le chlorure de benzoyle, aussi est-il bon de dissoudre chacun de ces corps dans 8 fois son poids d'éther. La réaction terminée, on agite la solution éthérée avec de l'eau pour dissoudre les chlorhydrates, on sèche de nouveau l'éther sur le chlorure de calcium et on le distille : la diéthyl- ou la diméthybenzamide restent comme résidu.

La *diéthylbenzamide* forme une huile incolore, bouillant à 280-282° (corrigé), insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique ; l'eau la précipite de sa solution acide.

La *diméthylbenzamide* forme des cristaux volumineux, fusibles à 41-42°, solubles dans l'eau. Elle bout à 255-257° (non corr.).

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 846. — Corresp. suisse.

L'acide chlorhydrique dédouble cette amide vers 200° en acide benzamique et chlorhydrate de diméthylamine.

Cette diméthylbenzamide fut enfermée dans un tube avec son volume de phosgène liquide; le lendemain, le mélange, non chauffé, s'était pris en une masse cristalline. Il y avait dans le tube une forte pression d'acide carbonique. Les cristaux formés fumaient à l'air et se dédoublaient nettement par l'eau en HCl et diméthylbenzamide, dont ils constituent par conséquent le chlorure, formé d'après l'équation

$$C^6H^5CO.Az(CH^3)^2 + COCl^2 = CO^2 + C^6H^5.CCl^2.Az(CH^3)^2.$$

Ce chlorure, qui appartient à la classe des chlorures d'amides décrits par M. Wallach, forme des cristaux blancs très-déliquescents, fusibles vers 36°.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'acide carbonique contenu dans les eaux; par M. A. HOUZEAU (1).

Le procédé de l'auteur consiste à dégager successivement l'acide carbonique libre et l'acide combiné, et à le faire absorber par 5cc d'une solution concentrée de soude titrée, additionnée de 1 millième d'oxyde de zinc.

Lorsque tout l'acide carbonique libre, dégagé par l'ébullition, a été recueilli dans cette liqueur, ce qui exige la distillation du tiers environ de l'eau à essayer, on introduit la liqueur alcaline dans une éprouvette jaugée à 200cc, on y ajoute un excès de chlorure de baryum et on parfait les 200cc; après dépôt du carbonate de baryte, on prélève 50cc de la liqueur limpide et on en prend le titre alcalimétrique avec un acide titré représentant exactement 2 milligrammes de CO^2 par centimètre cube. La différence entre le titre de la soude *avant* et *après* l'absorption de CO^2 fait connaître le volume de l'acide titré correspondant à la soude carbonatée; ce volume, multiplié par 2, donne le poids de CO^2. On opère en général sur $^1/_2$ litre d'eau.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 388.

Pour avoir l'acide carbonique combiné, on opère de même, en introduisant dans l'eau privée de CO^2 libre de l'acide sulfurique par un tube en S.

Sur la quantité d'hydrogène occlus par le cuivre et son importance au point de vue de l'analyse organique élémentaire ; par MM. J.-L.-W. THUDICHUM et H.-W. HAKE (1).

Lorsqu'on chauffe le cuivre dans un courant d'hydrogène, pour réduire sa surface oxydée, puis qu'on le laisse refroidir dans ce gaz, comme on le fait pour le cuivre destiné aux analyses organiques, ce métal absorbe une certaine quantité d'hydrogène. On a cru voir dans ce fait une des causes d'erreur du dosage de l'hydrogène qui, comme on sait, fournit toujours un résultat un peu trop fort. D'après les expériences des auteurs, cette cause d'erreur est sans importance et il estiment qu'elle ne peut pas dépasser 0,025 °/₀ d'hydrogène. Elle peut du reste être évitée si on laisse refroidir le cuivre, réduit par l'hydrogène, dans un courant de gaz carbonique.

Sur un nouveau procédé de recherche qualitative et de dosage de la potasse; par M. Ad. CARNOT (2).

Ce procédé repose sur l'emploi de l'hyposulfite de soude et d'un sel de bismuth, en présence d'alcool.

On dissout 1 gramme de sous-nitrate de bismuth (0gr,5 par exemple) dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique et 2 grammes environ d'hyposulfite de soude dans quelques centimètres cubes d'eau; on mélange les solutions et on étend le mélange d'alcool concentré. Mis en présence d'une petite quantité d'un sel de potasse en dissolution, ce réactif détermine la formation d'un précipité jaune; au contact d'un sel non dissous, il produit une coloration jaune très-reconnaissable. Cette réaction est caractéristique pour la potasse et n'est gênée que par quelques bases, baryte et strontiane, dont l'élimination est facile. La réaction qualitative peut se faire sur une très-petite quantité de substance

(1) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 218.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 390.

en en imprégnant par exemple une feuille de papier à filtrer, sur laquelle on dépose ensuite le réactif.

Dosage de la potasse. — La liqueur dans laquelle on veut doser la potasse doit être amenée à un faible volume (10 à 15^{cc} par exemple). Pour 1 partie de potasse supposée, on prendra 2 parties et demie de sous-nitrate de bismuth et 7 parties d'hyposulfite de soude. La solution de potasse étant placée dans une petite fiole, on y verse la solution chlorhydrique de sous-nitrate, puis l'hyposulfite, on mêle rapidement et l'on ajoute l'alcool (200 à 250^{cc}). On agite et laisse reposer. Le précipité jaune d'hyposulfite double de potasse et de bismuth se dépose rapidement; on le recueille sur un filtre et on le lave avec de l'alcool. Ce précipité est trop altérable pour qu'on puisse le sécher et le peser afin de calculer le poids de potasse; mais on arrive à ce résultat en le redissolvant dans l'eau, précipitant le bismuth à l'état de sulfure qu'on recueille sur un filtre taré, qu'on lave, qu'on sèche à 100° et qu'on pèse.

Comme l'hyposulfite double renferme 3 équivalents de potasse pour 1 équivalent d'oxyde de bismuth, le poids de potasse déduit de celui de Bi^2S^3 est donné par le rapport $\frac{3K^2O}{Bi^2S^3} = 0,549$.

Ce procédé permet d'obtenir rapidement le dosage de la potasse en présence des autres alcalis et même en présence de la chaux, de la magnésie, de l'alumine et du fer.

Influence de la silice sur le dosage de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammonium; par **M. E.-M. JENKINS** (1).

On admet généralement que dans le dosage de l'acide phosphorique, en présence de la silice, le molybdate d'ammonium, en solution nitrique, entraîne une quantité plus ou moins grande de silice; le dosage donnerait par conséquent des résultats trop forts, et les traités d'analyse recommandent d'éliminer préalablement la silice. Or, d'après l'auteur, la silice ne possède nullement cette influence perturbatrice; dans des solutions contenant sur 0^{gr}.0540 de P^2O^5 jusqu'à 0^{gr},2053 de silice, il a pu précipiter directement l'acide phosphorique par le molybdate ammonique sans que le précipité ait entraîné des quantités sensibles de silice; dans

(1) *Journal fur praktische Chemie* (2), t. XIII, p. 237.

exemple que nous citons parmi plusieurs semblables, le dosage donné pour l'acide phosphorique le chiffre 0gr,0538.

Sur l'absorption du gaz ammoniac par le sulfate de calcium ; par M. E.-H. JENKINS (1).

L'auteur a étudié l'action du gaz ammoniac pur, surtout exempt de gaz carbonique et de vapeur d'eau, sur le sulfate calcique. L'anhydrite (karsténite) n'absorbe le gaz ammoniac ni à la température ordinaire, ni à 50°, ni à 100° ; le gypse naturel et le sulfate calcique précipité à froid ou à chaud, et renfermant la quantité normale d'eau, n'absorbent pas davantage ce gaz ni à froid, ni à 50°.

Lorsque les mêmes substances ont perdu une partie de leur eau de cristallisation, elles se chargent de petites quantités d'ammoniaque : ces quantités s'élèvent un peu avec la température. Les chiffres suivants, par exemple, se rapportent à un gypse naturel.

Teneur en eau.	AzH³ absorbée.		
	à froid.	à 50°.	à 100°.
20,7 %	0,00		
12,3	0,05		
5,9	0,66		
0,7	2,37	2,87	3.01

Le sulfate calcique, chargé de gaz ammoniac, ne perd ce dernier qu'avec une grande lenteur, lorsqu'on l'expose à un courant d'air.

Dosage volumétrique de l'acide formique ; par MM. PORTES et RUYSSEN (2).

Les auteurs se fondent pour doser l'acide formique dans l'acide acétique sur l'action réductrice qu'il exerce sur le bichlorure de mercure et sur le titrage de ce sel, avant et après sa réduction, par l'iodure de potassium d'après le procédé de M. Personne. Mais la réaction n'est complète et rapide que lorsqu'on sature

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XIII, p. 239.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1504.

l'acide chlorhydrique produit par la réduction du bichlorure; cette condition est aisément remplie par l'emploi de l'acétate de soude.

On verse dans un matras, contenant 5 grammes de soude, 25 centimètres cubes d'une solution à 10 % du mélange à essayer et l'on y ajoute 200 centimètres cubes d'une solution de sublimé à 45 grammes par litre; on chauffe 1 heure à 1 heure et demie au bain-marie, on étend à $^1/_2$ litre, on filtre et on constate combien il faut de cette solution pour saturer 1 gramme d'iodure de potassium. Par un calcul très-simple, on arrive alors à un résultat numérique auquel, d'après des expériences multiples, il faut faire une correction d'un quart en plus.

Observation sur l'iode comme réactif de l'amidon; par M. Ed. PUCHOT (1).

Certaines matières organiques azotées, notamment l'albumine, peuvent mettre en défaut la réaction de l'iode sur l'amidon; le petit-lait provenant de l'égouttage du lait coagulé se comporte comme l'albumine.

Si l'on ajoute de l'albumine à une solution d'amidon, celui-ci n'est coloré que par un grand excès d'eau saturée d'iode. Elle agit sans doute en s'emparant de l'iode; en effet elle décolore complétement la solution de ce corps.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur le bronze de manganèse.

Ce nouveau bronze, qui est produit par la société White-Brass-Compagnie de Southwark, est donné comme un alliage de manganèse avec le bronze ordinaire. Les détails de sa fabrication sont encore inconnus; mais des expériences entreprises à la fonderie de canons de Woolwich ont conduit à des résultats qui méritent de fixer l'attention.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 225.
(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXI, p. 334.

Le manganèse ajouté au bronze joue évidemment le même rôle que dans d'autres opérations métallurgiques ; il l'affine en déterminant la réduction de tous les oxydes qu'il peut renfermer. Il communique au bronze un grain plus compacte et plus homogène, ainsi qu'une ténacité et une dureté plus grandes. Le bronze au manganèse est plus brillant que le bronze ordinaire. Il se laisse forger et laminer au rouge.

Des expériences faites pour déterminer la ténacité, l'élasticité et l'allongement à la traction ont donné pour le métal fondu : de 35 à 38 kilogrammes par millimètre carré pour la ténacité, 12 kilogrammes pour la limite d'élasticité; l'allongement variait de 3, 8 à 8,75 0/0.

Pour le métal forgé : 45 à 47 kilogrammes par 1 millimètre carré, pour la ténacité ; 18,9 à 20^{kgr}, 8 comme limite d'élasticité ; l'allongement, dans diverses expériences, a été de 31,8, 35,35 et 20,75 0/0.

On voit par là que le bronze au manganèse offre à peu près la ténacité du fer forgé et une élasticité plus étendue. Les propriétés se rapprochent plutôt de celles d'un acier tendre.

Puits de gaz en Pensylvanie ; par M. Lawrence SMITH (1).

Les puits les plus productifs sont celui de Burns, situé à 30 milles de Pittsbourg, et celui de Delamater, près de Saint-Joe. La profondeur du premier est de 1,600 pieds environ, et la pression du gaz, dans un tuyau de 5 pouces $^5/_8$, est de 100 livres par pouce carré, et, dans un tuyau de 2 pouces, de 200 livres. La vitesse ascensionnelle du gaz est de 1,700 pieds par seconde, ce qui donne pour un tuyau de 17 pouces carrés un débit de 289 pieds cubes par seconde, soit environ 1 million de pieds cubes par heure. La quantité de gaz fournie journellement est de 1,408 tonnes. On estime le rendement du puits en combustible à plus de 3 millions de kilogrammes par jour.

Le gaz est composé de carbures d'hydrogène mélangés avec une petite quantité d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; sa puissance éclairante est de 7 bougies $^1/_2$. Son pouvoir calorifique est de 25 $^0/_0$ supérieur à celui du bon charbon bitumineux.

Le puits de Delamater fournit environ deux fois plus de gaz que celui de Burns.

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. VIII, p. 566.

Quant à la durée de ces puits de gaz, tout ce que l'on peut di jusqu'à présent c'est que des puits ont fourni du gaz dep 12 ans, sans diminution apparente. Un puits à Fairview a alim plus de cent machines pendant cinq ans, et sa production est re la même.

Ce gaz est utilisé pour l'éclairage et pour le chauffage, not ment pour le traitement métallurgique du fer; seulement l'em nagement des puits laisse encore beaucoup à désirer.

Voici la composition du gaz de plusieurs puits (1) :

	1	2	3	4
Acide carbonique	0,34	0,35	0,66	2,28
Oxyde de carbone..... ..	trace	0,26	»	»
Hydrogène	6,10	4,79	13,56	22,50
Gaz des marais.....	75,44	89,65	80,11	60,27
Carbures éclairants (C^nH^{2n}	»	0,56	»	»
Hydrure d'éthyle.....	18,12	4,39	5,72	6,80
Oxygène.....	»	»	»	0,83
Azote.....	»	»	»	7,32
	100,00	100,00	99,99	100,00

1) Puits de Burns; 2) Lechberg (comté de Westmoreland); 3) Harvay (comté de Butl 4) Cherry tree (Indiana).

Remarques sur l'effet de la carbonisation sur les fibres végétales et animales ; par M. J. WIESSNER (2).

L'auteur se borne à l'étude de la carbonisation des étoffes p l'acide sulfurique étendu, qui est l'agent le plus fréquemment e ployé pour l'épaillage. Les différentes matières végétales qui sou lent la laine ne sont pas affectées de la même manière par l'ac sulfurique faible. Parmi ces matières, l'auteur a isolé mécaniqu ment :

1° Les petits fruits épineux très-adhérents, connus sous le n de *graterons*; 2° des pailles et tiges de graminées; 3° des fib textiles grossières, notamment du jute, provenant sans nul dou de l'emballage; 4° des fragments de feuilles et de tiges de plan herbacées.

(1) Ces analyses sont dues à M. P. Sadtler; les chiffres indiqués dans tableau sont rectifiés d'après le memoire de cet auteur : *The American Ch mist*, septembre 1876.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccxx, p. 454.

[illegible] que l'on peut [illegible] jusqu'à présent c'est que des puits ont fourni du gaz [illegible] 12 ans sans diminution apparente. [illegible] puits à Fairview a [illegible] pour [illegible] machines pendant [illegible] ans et sa production est [illegible] la même.

Le gaz est utilisé pour l'éclairage et pour le chauffage, [illegible] pour le traitement métallurgique du fer. Seulement l'emploi [illegible] des puits laisse encore beaucoup à désirer.

[illegible] la composition du gaz de plusieurs puits [1] :

		2	3	4
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2,33
[illegible]	[illegible]	[illegible]	»	»
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	60,[illegible]
[illegible]	»	[illegible]	»	»
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6,90
[illegible]	»	»	»	0,83
[illegible]	»	»	»	7,32
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	100,00

1 [illegible] comté de Westmoreland. 2 [illegible] comté de [illegible]. 3 [illegible] Indiana.

Remarques sur l'effet de la carbonisation sur les fibres végétales et animales ; par M. J. WIESSNER [2].

L'auteur se borne à l'étude de la carbonisation des étoffes par l'acide sulfurique étendu, qui est l'agent le plus fréquemment employé pour l'épaillage. Les différentes matières végétales qui souillent la laine ne sont pas affectées de la même manière par l'acide sulfurique faible. Parmi ces matières, l'auteur a isolé mécaniquement :

1° Les petits fruits épineux très-adhérents, connus sous le nom de *graterons* ; 2° des pailles et tiges de graminées ; 3° des fibres textiles grossières, notamment du jute, provenant sans nul doute de l'emballage ; 4° des fragments de feuilles et de tiges de plantes herbacées.

1 Ces analyses sont dues à M. P. Sadtler ; les chiffres indiqués dans le tableau sont rectifiés d'après le mémoire de cet auteur : *The American Chemist*, septembre 1876.

2 *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXX, p. 454.

De la rhodéine, réaction nouvelle de l'aniline; par M. E. JACQUEMIN (1).

L'auteur a déjà montré que l'hyposulfite de soude produit avec l'aniline une réaction beaucoup plus sensible que l'hypochlorite de chaux. Il fait connaître maintenant une réaction encore 25 fois plus sensible.

Une solution renfermant une quantité d'aniline ($\frac{1}{250,000}$) telle que l'hypochlorite de soude n'y produise plus de coloration violette donne, par l'addition subséquente de quelques gouttes d'une solution très-étendue de sulfure ammonique, une coloration rose plus ou moins foncée.

L'auteur donne à la matière rose ainsi formée, et qui n'a pas encore pu être isolée, le nom de *rhodéine*. Cette coloration est très-fugace et disparaît en présence d'un excès de sulfure ammonique.

Les sulfures et les polysulfures ont seuls la faculté de produire la rhodéine par leur action sur l'aniline préalablement transformée par l'hypochlorite; les sulfites et hyposulfites ne donnent rien.

Les bases autres que l'aniline ne produisent rien de semblable.

RECTIFICATION.

Nous recevons au dernier moment une demande de rectification de M. Lecoq de Boisbaudran, à l'occasion du procès-verbal du 15 décembre 1875. (*Voir* page 49.)

« La recherche d'un procédé industriel de préparation du gallium, nous écrit M. Lecoq de Boisbaudran, est commune à M. Jungfleisch et à moi, et c'est en particulier M. Jungfleisch qui a eu l'idée d'attaquer le résidu du grillage des blendes par une quantité insuffisante d'acide sulfurique, de façon à produire, d'un côté, du sulfate de zinc commercial, et, de l'autre, un résidu très-riche en gallium. » *Rédaction.*

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 226.

Clichy.—Imprimerie PAUL DUPONT, rue du Bac-d'Asnières, (1763, 2-7.)
Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 19 JANVIER 1877.

Présidence de M. Debray.

a Société reçoit: le *Bulletin de l'Académie impériale des ces de Saint-Pétersbourg*, t. XXII, feuilles 21 à 31 ;
Mémoire des sciences physiques et naturelles de Bordeaux, série, t. Ier, 3e cahier.

Sont nommés membres résidants :

MM. Ch. Blarez, préparateur à l'École de pharmacie, interne à l'Hôtel-Dieu ;
A. Truelle, préparateur à l'École de pharmacie, interne à l'Hôtel-Dieu ;
Calderon, professeur à Santiago ;
Bougarel, pharmacien, rue Favart, 8 ;
Cholley, pharmacien, rue Favart, 8 ;
Wanda, pharmacien, rue Favart, 8;
Skopzinski, pharmacien, rue Favart, 8 ;
Dr Albert Cadier, rue Hauteville, 33;
Paul Rousselet, chimiste, cours de Vincennes, 31, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

MM. Robert Hellow, Schmidt Srasse, 28, à Berlin ;
Thomas Norton, Schmidt Strasse, 28, à Berlin.

M. le Président communique à la Société une lettre de M. le nistre de l'instruction publique et des beaux-arts portant aptation des modifications du règlement votées par la Société.

M. Schutzenberger signale la présence, parmi les produits du doublement de l'albumine, d'un nouvel acide amidé qui corspond à la formule $C^7H^{11}AzO^2$ ou $C^{14}H^{22}Az^2O^4$. Soumis à la dis-

tillation sèche, ce corps fournit un sublimé de butalanine et d'une base isomère ou identique avec la collidine $C^8H^{11}Az$. L'auteur propose pour le nouveau corps le nom de tyro-leucine et le considère comme une combinaison de butalanine et d'un composé $C^9H^{11}AzO$, qui ne diffère de la tyrosine que par un atome d'oxygène en moins.

M. Schutzenberger annonce à la Société qu'un de ses élèves, M. l'abbé Martin, a obtenu, par l'action du perchlorure de phosphore sur l'étain, des produits analogues aux composés phosphoplatiniques. Il poursuit l'étude de ces composés et la présente communication a uniquement pour but de prendre date.

M. Miquel fait remarquer que, dans un récent mémoire, M. Rob. Schiff, parle d'une sulfo-urée obtenue par l'action de l'acide acétique anhydre sur une combinaison de la phénylsulfocarbimide et de l'aldéhyde-ammoniaque. Cette sulfo-urée avait déjà été décrite au *Bulletin* du 20 mars, page 252, par M. Miquel, qui l'avait préparée par l'action remarquable de la phénylamine sur le véritable sulfocyanate d'acétyle, contrairement aux réactions générales établies par M. Hofmann.

M. Debray donne quelques renseignements sur la préparation de l'iridium et sur la confection des alliages de ce métal avec le platine. L'alliage à 10 % d'iridium a été adopté par la commission internationale du mètre pour la confection de ses étalons. La section française en a fondu, au Conservatoire des arts et métiers, une masse de 250 kilogrammes dans la flamme du gaz alimenté par l'oxygène.

On ne pouvait songer à employer un four en chaux vive comme on le fait pour les petites fusions de platine; la construction d'un four présentant une cavité intérieure de plus de 25 litres, eût été une opération bien difficile avec les petits morceaux de chaux du commerce. On s'est servi d'une pierre de taille, où l'on a creusé une longue rigole, dans laquelle on a fondu le métal avec un certain nombre de chalumeaux. Le calcaire se transforme en chaux durant la fusion, qui exige seulement une plus grande dépense de gaz oxhydrique. Une forte armature entoure le four et sa voûte, et empêche leur rupture. Pendant la fusion du platine la pierre se fend irrégulièrement mais sans pouvoir se séparer, et ne laisse point passer dans ses fissures le métal fondu, à cause du peu de conductibilité de la chaux et du calcaire. Le métal qui pénètre dans

ces fissures se solidifie à une petite distance du bain métallique. Le lingot ainsi fondu s'est forgé ensuite aussi facilement que le fer ou l'acier.

M. Wassermann a cherché à transformer l'eugénol en acide opianique. Il a démontré antérieurement que l'eugénol possède la formule de constitution

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CH = CH\text{-}CH^3 \\ OCH^3 \\ OH \end{array} \right.$$

Il a transformé l'eugénol en éther méthylique, qu'il a traité par le brome en solution éthérée. Dans ces conditions l'eugénol fixe, par addition, deux atomes de brome, en même temps qu'un atome de brome entre dans le noyau benzique, et fournit un dérivé cristallisé. Les deux atomes de brome fixés par addition peuvent être éliminés de nouveau, en faisant agir le zinc sur la solution alcoolique bouillante du corps bromé. On obtient ainsi du méthyleugénol monobromé sous la forme d'un liquide incolore bouillant vers 85° sous une pression de 40^{mm}. Ces deux produits bromés sont tout à fait analogues aux composés que M. Wasserman a obtenus antérieurement avec l'éthyleugénol. En traitant le méthyleugénol par l'éther chloroxycarbonique et l'amalgame de sodium à 3 %, d'après la méthode de M. Wurtz, on le tranforme en un acide cristallisé fusible à 179°, auquel l'analyse (C=65, 84 %, H=6, 40 % ; théorie C=65, 86, H=6, 50) assigne la formule :

$$C^{12}H^{14}O^4 = C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} CH = CH\text{-}CH^3 \\ (OCH^3)^2 \\ COOH, \end{array} \right.$$

Indépendamment de cet acide, on obtient dans la réaction un composé mercurique, probablement analogue an mercure-diphényle.

Cet acide doit être considéré comme l'acide eugétinique de Scheuch, dans lequel l'atome d'hydrogène phénolique est remplacé par le groupe méthylique. D'après les observations de M. Wassermann sur oxydation de l'éthyleugénol, il est probable que l'acide méthyleugétinique donnera par oxydation, suivant les conditions, soit de l'acide opianique, soit de l'acide hémipinique ; c'est ce que M. Wassermann se propose de vérifier par l'expérience.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Sur les produits formés par la calcination en vase clos des vinasses de mélasses de betteraves; par **M. Camille VINCENT.**

La mélasse résidu de la fabrication du sucre de betteraves contient, comme on sait, la plus grande partie des sels de potasse et de soude que renfermait la plante; en outre de 40 à 50 °/₀ de sucre cristallisable, peu ou pas de glucose, des matières pectiques colorantes et azotées, ces dernières représentant avec les nitrates 1,6 °/₀ d'azote du poids de la mélasse.

La mélasse est l'une des matières les plus précieuses et les plus abondantes pour la fabrication de l'alcool. Le résidu de cette dernière fabrication qu'on désigne sous le nom de *vinasse* est un liquide brun foncé représentant 4,1 fois le poids de la mélasse employée et marquant environ 4° à l'aréomètre de Baumé; il constitue la matière première de la fabrication du salin de betteraves.

Pour obtenir ce salin, on évapore la vinasse jusqu'à 36° Baumé dans des fours à courants d'air et à palettes, connus sous le nom de fours *Porion*. Le liquide concentré est ensuite introduit sur la sole de fours à réverbère dont les gaz se rendent dans le four Porion. Là il est évaporé à sec et le résidu est calciné. Ce résidu est le salin brut de betteraves représentant de 10 à 14 °/₀ du poids de la mélasse employée.

Pendant la calcination des vinasses évaporées, il se dégage de grandes quantités de gaz et de vapeurs combustibles qui brûlent plus ou moins complétement dans les fours et contribuent ainsi à l'évaporation des liqueurs de faible densité.

Si au lieu de calciner en fours les vinasses concentrées, on les soumet à la distillation en vase clos, on obtient comme résidu un salin charbonneux très-poreux, renfermant tous les sels de potasse et de soude, tandis qu'il se dégage un mélange de gaz et de vapeurs fort complexe que l'on peut recueillir. Ce mélange, étant refroidi, donne un liquide jaune ambré renfermant des ma-

tières goudronneuses en suspension qui, par le repos, se rassemblent à la partie inférieure.

Le liquide éclairci, fortement alcalin, marquant 5° à l'aréomètre de Baumé, renferme entre autres produits du carbonate, du sulfhydrate et du cyanhydrate d'ammoniaque (100 kilogrammes de mélasse produisent 25 litres de ce liquide brut).

Traité par l'acide sulfurique en excès, il laisse dégager les acides carbonique, sulfhydrique et une partie de l'acide cyanhydrique, l'autre partie restant en dissolution tandis qu'il se forme du sulfate d'ammoniaque. La liqueur saturée étant soumise à une distillation partielle, on recueille un produit fort complexe renfermant de l'acide cyanhydrique libre, du cyanure et du sulfure de méthyle, des carbures d'hydrogène indéterminés et surtout de l'alcool méthylique.

Le mélange ainsi recueilli étant mis à digérer sur l'oxyde de fer hydraté et la chaux, afin de décomposer les éthers et d'absorber les produits cyanurés, et soumis ensuite à la distillation, donne un produit alcoolique fortement alcalin. Ce produit, étant neutralisé par l'acide sulfurique en léger excès et rectifié, donne de l'alcool méthylique dans un état de pureté convenable pour la plupart des usages industriels.

On obtient ainsi environ 1 litre,4 d'alcool méthylique à 90° par 100 kilogrammes de mélasse traitée. Ce rendement est supérieur à celui du bois en alcool méthylique. L'alcool méthylique a été caractérisé par la formation des éthers oxalique et citrique et par celle de la méthylaniline.

En continuant l'évaporation de la liqueur brute alcaline saturée par un excès d'acide sulfurique, et en condensant les vapeurs produites, on recueille de l'eau légèrement acide, renfermant divers acides organiques que j'ai caractérisés de la manière suivante : cette eau saturée par le carbonate de soude étant évaporée, laisse comme résidu une matière cristalline brune déliquescente ; cette matière agitée avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, et abandonnée au repos pendant 12 heures, a été ensuite distillé lentement ; on a obtenu ainsi un mélange d'éthers qui a été purifié par agitation avec une dissolution de chlorure de calcium alcalin desséché et soumis à une série de distillations fractionnées. On a obtenu ainsi des produits bouillant entre les limites suivantes de températures :

1er produit de		55° à	58°	4e produit de		111° à	119°.
2e	—	74	77	5e	—	133	136.
3e	—	95	98	6e	—	162	165.

Ces différents produits, saponifiés par la baryte, ont donné des sels qui ont permis de caractériser les acides suivants, premiers termes de la série grasse. Acides : formique, acétique, propionique, butyrique, valérianique et caproïque.

100 kilogrammes de mélasse fournissent $0^{kil},445$ de mélange salin brut, et renfermant surtout de l'acide acétique.

Quand, par la concentration de la liqueur de sulfate d'ammoniaque, on a obtenu une masse cristalline pâteuse, on laisse refroidir, puis on fait égoutter l'eau-mère sirupeuse brune et on lave le sel avec une solution saturée de sulfate.

Le produit ainsi obtenu est redissous dans l'eau et purifié par une nouvelle cristallisation.

L'eau mère sirupeuse de la première cristallisation, concentrée de nouveau, donne encore une certaine quantité de sulfate d'ammoniaque; mais par une nouvelle concentration et par le refroidissement elle refuse de cristalliser, et cependant elle marque 36° à l'aréomètre de Baumé et renferme de 8 à 9 % d'azote (100 kilogrammes de mélasse donnent environ $1^{kil},87$ de ces eaux-mères incristallisables et 2 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque cristallisé).

Ces eaux-mères, traitées par un alcali fixe, potasse, soude, chaux, etc., laissent dégager en abondance un produit gazeux alcalin brûlant avec une flamme jaune pâle, que j'ai reconnu être un mélange de triméthylamine et d'une très-faible quantité d'ammoniaque. Ce mélange condensé dans l'acide chlorhydrique jusqu'à neutralisation complète de ce dernier, et la liqueur évaporée jusqu'à ce que la température d'ébullition soit élevée à 145° centigrades, donne par le refroidissement une cristallisation de chlorhydrate de triméthylamine souillé par tout le chlorhydrate d'ammoniaque que contenait le mélange et qui se dépose le premier. L'eau mère de cette cristallisation, concentrée de nouveau, donne du chlorhydrate de triméthylamine exempt de chlorhydrate d'ammoniaque, et qu'on peut décomposer par la potasse caustique afin de préparer la triméthylamine et ses sels à l'état de pureté, ainsi que j'ai pu le faire avec une partie de la quantité considérable de ce produit dont j'ai pu disposer. J'ai obtenu ainsi

en très-grande quantité à l'état de pureté, les produits suivants :

Chlorhydrate, chloroplatinate, chlorure double mercurique, azotate, sulfate, dissolution aqueuse saturée, triméthylamine anhydre liquide.

Le chlorhydrate cristallise en longs prismes incolores très-déliquescents, inodores, mais développant une forte odeur de marée quand on en frotte une parcelle entre les doigts. La dissolution de ce produit, concentrée jusqu'à ce que sa température d'ébullition soit à 155°, laisse dégager d'épaisses fumées blanches de chlorhydrate de triméthylamine; abandonnée alors au refroidissement, elle laisse déposer une abondante cristallisation.

Des poids équivalents de ce produit et de bichlorure de mercure, dissous dans l'eau bouillante, donnent par refroidissement des prismes incolores de chlorure double mercurique. Une dissolution bouillante de chlorhydrate de triméthylamine, additionnée de trichlorure de platine, donne une liqueur d'un beau rouge qui qui par le refroidissement laisse déposer de gros cristaux orangés de chloroplatinate de triméthylamine, dont la nuance rappelle celle du bichromate de potasse. Ces cristaux purifiés par plusieurs cristallisations sont représentés par la formule

$$Az(C^2H^3)^3HCl,PtCl^2.$$

Leur analyse a donné :

Poids de la substance 0gr530.

	Trouvé :	Calculé.
Platine	0,1970	0,1980
Hydrogène	0,0168	0,0200
Carbone	0,0728	0,0720

Il est digne de remarque qu'il a été impossible de déceler dans ces produits la présence des autres méthylamines ; l'analyse des chlorures doubles platiniques, obtenus avec les chlorures déposés successivement d'une même dissolution, ont donné à l'analyse des nombres toujours concordants et correspondant à la triméthylamine pure.

En saturant directement l'acide azotique pur par la triméthylamine gazeuse pure et évaporant la liqueur au bain-marie, on a obtenu l'azotate en prismes incolores déliquescents.

De même, l'acide sulfurique pur à 66°, refroidi par un bain d'eau, étant saturé par la triméthylamine gazeuse, donne un sirop

incolore, épais, de sulfate qui après refroidissement est solide et présente l'aspect cristallin. Ce produit très-déliquescent est soluble dans l'alcool absolu.

La triméthylamine pure, dirigée dans l'eau distillée contenue dans un flacon refroidi par un courant d'eau, donne une dissolution alcaline très-fortement caustique, marquant 33° à l'aréomètre de Cartier à 15°. Cette dissolution répand une odeur insupportable de marée, et brûle à l'approche d'un corps en ignition, avec une flamme peu éclairante jaunâtre comme celle de tous les corps azotés.

Cette dissolution jouit de la propriété de donner avec les dissolutions métalliques, des réactions pour la plupart différentes de celles que produit l'ammoniaque.

Ainsi, pour n'en citer que quelques-unes : elle donne avec les sels d'argent un précipité gris foncé difficilement soluble dans un excès de réactif. Elle ne dissout pas le chlorure d'argent. Elle précipite en bleu clair les sels de cuivre, mais un excès de réactif ne redissout pas le précipité. Les sels de nickel donnent un précipité vert clair, insoluble dans un excès de réactif. Enfin les sels d'alumine donnent un précipité soluble dans un excès de triméthylamine.

La triméthylamine desséchée par la potasse caustique en morceaux, dirigée dans un matras refroidi par un mélange réfrigérant, se liquéfie en donnant un liquide incolore très-mobile, bouillant à + 8° et brûlant avec une flamme jaune.

Si on fait passer un courant de triméthylamine et de gaz chlorhydrique bien secs, dans un tube de verre chauffé, il y a décomposition de la triméthylamine ; il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque qui se condense et du chlorure de méthyle, gazeux à la température ordinaire, et qu'on peut recueillir sous l'eau à l'extrémité de l'appareil.

La réaction peut être représentée par l'équation :

$$Az(C^2H^3)^3+4HCl=AzH^4Cl+3C^2H^3Cl.$$

En raison de la grande quantité de mélasse qu'on distille dans tous les pays, on pourrait obtenir en abondance industriellement la triméthylamine comme produit accessoire à la fabrication du salin de betteraves. Cette matière pourrait servir à des réactions chimiques industrielles pour lesquelles sa rareté jusqu'ici n'en avait pas fait tenter l'emploi.

Les liquides bruts obtenus par la calcination des vinasses étant abandonnés au repos, avons-nous dit, laissent déposer du goudron. Ce goudron tout particulier, soumis à la distillation, donne de l'eau très-riche en carbonate et en sulfhydrate d'ammoniaque et des produits huileux plus légers que l'eau. Il reste environ 33 °/₀ d'un brai particulier sec et cassant après refroidissement.

Les huiles séparées de l'eau ammoniacale, étant saturées par l'acide sulfurique étendu, une partie notable se dissout. La liqueur acide soutirée alors, étant traitée par la potasse caustique en excès, il se sépare une huile brune formée d'alcaloïdes volatils qui vient à la surface du liquide.

Ce produit desséché par un séjour sur la potasse caustique en morceaux, et soumis à la distillation, commence à bouillir vers 110°, et la température d'ébullition s'élève peu à peu jusqu'à 260°. Un grand nombre de distillations fractionnées ont permis de séparer de ce mélange des produits présentant un point d'ébullition fixe entre quelques degrés; mais l'étude de ces composés est incomplète encore.

100 kilogrammes de mélasse donnent environ 5 kilogrammes de goudron qui fournissent à la distillation $1^{kil},650$ de brai, $0^{kil},360$ d'huiles et 2,99 d'eau ammoniacale et de pertes.

Les $0^{kil},360$ d'huiles donnent environ $0^{kil},144$ d'alcaloïdes solubles dans l'acide sulfurique étendu. La partie huileuse insoluble dans les acides, étant traitée par la potasse caustique, et la liqueur obtenue étant neutralisée par l'acide sulfurique, on met en liberté une petite quantité d'acide phénique facile à caracteriser à l'odeur et par la facilité avec laquelle il donne de l'acide picrique.

Dans la partie huileuse, insoluble dans les acides et dans les alcalis, on n'a pu déceler la présence ni de la benzine, ni du toluène.

Enfin les gaz incondensables très-abondants, dégagés pendant la calcination des vinasses en vases clos, ont présenté la composition moyenns suivante :

CO^2	46,18
CO	11,77
H	33,90
C^2H^4	8,17
	100,02

En résumé dans les produits qui se dégagent pendant la calci-

nation des vinasses de mélasses de betteraves, j'ai reconnu la série suivante de produits, outre l'ammoniaque déjà constatée avant moi :

La triméthylamine ;

L'alcool méthylique ;

Le cyanure et le sulfure de méthyle ;

L'acide cyanhydrique ;

Les acides formique, acétique, propionique, butyrique, valérianique et caproïque ;

L'acide phénique ;

Une série d'alcaloïdes huileux ;

Enfin un mélange gazeux formé d'hydrogène, d'hydrogène protocarboné, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Note sur les vins fuchsinés, par M. S. COTTON.

Malgré l'exactitude et la précision des procédés donnés par MM. Falières, Garcin, Jacquemin, Ritter, etc., pour découvrir la fuchsine dans les vins, il me semble bon, dans une recherche aussi importante de signaler une observation qu'il m'a été donné de faire dans le courant des expertises dont j'ai été chargé.

Deux fois il m'est arrivé d'avoir affaire à des vins fuchsinés et conservés depuis plusieurs mois en bouteilles, sans pouvoir déceler la présence du colorant artificiel par les moyens connus ; mais je suis arrivé à produire une coloration intense en opérant de la manière suivante :

Je filtre le vin, et lorsque le filtre est complétement égoutté, je le remets dans la bouteille vide qui a contenu le vin à analyser, et j'opère sur lui avec l'éther, l'ammoniaque et l'acide acétique, à la manière usitée.

Dans les deux cas cités, une forte coloration s'est produite instantanément ; c'est que la fuschine était devenue insoluble et adhérente aux parois de la bouteille où flottait dans le liquide, et avait été retenue par le filtre.

De là, la nécessité d'opérer sur la lie du vin plutôt que sur le vin limpide toutes les fois que la chose est possible.

Dans la plupart des cas, on obtiendra un résultat beaucoup plus net en opérant sur le filtre que sur la totalité du vin filtré, lors même qu'il paraît limpide avant la filtration.

luit jaune complexe (jaune d'aniline impur).
la, je traite le résidu de l'évaporation de l'éther par gouttes d'acide nitrique, et j'opère à une température en ajoutant de l'ammoniaque au produit de l'évapora- loration jaune s'accentue et le cyanure de potassium, it tourner la couleur du jaune au rouge pourpre.
s malades donnent souvent un résidu jaunâtre par l'é- de l'éther, mais ce résidu est instantanément détruit e nitrique, et ne peut, en acune façon être confondu oduit jaune dont il est question plus haut.
art des couleurs dérivées de la houille donnant la co- une dans les mêmes conditions que la fuchsine; on ra, pour les distinguer, aux excellents travaux que hardat, Girard, Guyot et Bidaux ont publiés dernière- sujet.

'analyse des gaz pyrogénés; par M. BERTHELOT.

ccasion de mes derniers travaux sur le gaz de l'éclai- ien et sur le rôle de la benzine, envisagée comme prin- ure éclairant de ce gaz, diverses personnes m'ont les explications sur les procédés d'analyse que j'emploie le des gaz hydrocarbonés. Ces procédés reposent sur quelques réactifs simples, tels que le brome, l'acide

2. Jusqu'alors on avait employé seulement le chlore et l'acid sulfurique fumant dans ce genre d'essais. Mais le chlore ne s prête pas à des déterminations analytiques, parce que ses réac tions ne sont pas nettes et qu'il décompose l'eau, en même temp que les carbures d'hydrogène, en formant de l'oxyde de carbon

Aussi l'emploi du brome, qui ne donne pas lieu à ces compl cations, s'est-il répandu depuis 1857, dans les laboratoires d'an lyse.

3. L'acide sulfurique bouilli doit être employé sur le mercure Il se prête également à des applications analytiques plus variée que l'acide sulfurique fumant, seul absorbant des carbures q figure dans les *Méthodes gazométriques* de M. Bunsen. En effe l'acide sulfurique fumant absorbe les mêmes carbures que l brome; tandis que l'acide bouilli n'agit pas sur la benzine, e réagit sur l'éthylène et l'acétylène avec assez de lenteur pou permettre de les séparer de leurs homologues plus condensés. ne produit d'acide sulfureux qu'avec plus de difficulté.

4. A ces réactifs, j'ai proposé récemment d'ajouter l'acide ni trique fumant, employé sur l'eau, au moyen de certains artifice Cet agent est éminemment propre à déceler et à doser approx mativement la benzine. Il peut être employé du premier co (après absorption de l'acide carbonique), si l'on a affaire à d gaz ne renfermant que des traces de carbures absorbables p l'acide sulfurique bouilli : ce qui est le cas du gaz de l'éclairag parisien. Quelques centièmes d'éthylène et même d'acétylène n sont pas un obstacle à l'emploi immédiat de l'acide nitrique fu mant, du moins dans les proportions et les conditions que j' décrites (1), conditions où l'acide ne se trouve en contact avec le gaz que pendant un temps fort court, à basse température, et c il est affaibli par son mélange avec l'eau, restée adhérente au parois du flacon dans lequel on opère. Mais il faudrait procéde avec plus de méthode, si l'on avait affaire à des gaz riches e carbures éthyléniques ou acétyléniques condensés, gaz que l'a cide nitrique pourrait oxyder : tels sont les gaz obtenus par distillation du cannel-coal ou des boghead, produits qui n'ont p été ramenés par l'action prolongée d'une température rouge à composition générale vers laquelle tendent les équilibres pyro génés.

(1) Voir le *Bulletin*, t. XXVI, p. 107.

Les renseignements qui m'ont été demandés de plusieurs côtés m'ont fait penser qu'il ne sera pas inutile de dire comment je procède dans les cas de ce genre, où la plupart des gaz carbonés se trouvent présents dans le mélange.

I. — COMPOSÉS ACCESSOIRES.

1° *Ammoniaque.* — Ce gaz ne peut exister qu'en très-petite quantité dans les gaz recueillis sur l'eau. On le dose en faisant passer un volume déterminé du gaz à travers l'acide sulfurique étendu, dont on détermine le titre alcalimétrique avant et après l'expérience.

2° et 3° *Acide carbonique et hydrogène sulfuré.* — On les absorbe par la potasse en bloc, ou bien successivement, par le sulfate de cuivre et par la potasse, suivant des procédés connus : on mesure le gaz avant et après ces absorptions.

4° On dose alors l'*oxygène*, s'il y a lieu, par le pyrogallate de potasse ou par le phosphore.

5° La *vapeur d'eau* est enlevée au gaz primitif au moyen du chlorure de calcium fondu.

6° La vapeur du *sulfure de carbone*, présente au sein de la plupart des gaz d'éclairage en petite quantité (1), apporte dans les analyses par combustion une perturbation dont on n'a presque jamais tenu compte. La potasse aqueuse ne l'absorbe qu'avec une lenteur excessive ; mais on sépare aisément le sulfure de carbone en vapeur au moyen d'un fragment de potasse solide, trempé un instant dans l'alcool. La vapeur d'alcool (s'il en reste) doit être enlevée ensuite par le contact prolongé du gaz avec un fragment de chlorure de calcium fondu.

7° L'*azote* se trouve comme résidu, après une analyse par combustion.

Les sept gaz ou vapeurs précédents étant séparés ou évalués, je ne m'occuperai plus que des composés hydrocarbonés.

II. — COMPOSÉS HYDROCARBONÉS.

1° *Carbures éthyléniques et acétyléniques renfermant plus de 4 équivalents de carbone.* — Le gaz sec, privé d'ammoniaque, d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré, d'oxygène, de sulfure

(1) L'oxysulfure de carbone accompagne probablement le sulfure ; mais il est également absorbé par la potasse alcoolique.

et d'oxysulfure de carbone, enfin de vapeur d'eau, est traité, sur le mercure, par un vingtième de son volume d'acide sulfurique bouilli : ce qui absorbe ou condense les carbures éthyléniques et acétyléniques. Ceux qui renferment plus de 4 équivalents de carbone, c'est-à-dire le propylène, C^6H^6, l'allylène, C^6H^4, le butylène, C^8H^8, le crotonylène, C^8H^6, le diacétylène, C^8H^4, l'amylène, $C^{10}H^{10}$, le valérylène, $C^{10}H^8$, l'hexylène, $C^{12}H^{12}$,..., sont immédiatement séparés du mélange gazeux, soit à l'état de combinaison éthérosulfurique, soit à l'état de polymère (quelque peu de l'acétylène est aussi modifié). Au bout d'une minute d'agitation, on mesure la diminution de volume. Il est nécessaire de vérifier si le gaz (transvasé dans une autre éprouvette) ne contient pas d'acide sulfureux : ce qui peut arriver avec un gaz très-riche en carbures de cette espèce; dans ce cas, on absorbe l'acide sulfureux par la potasse solide, légèrement humectée.

Si l'on désirait connaître la composition moyenne des gaz absorbés par l'acide sulfurique bouilli, on ferait l'analyse par combustion du mélange gazeux, avant et après cette réaction. La différence entre les deux systèmes d'équations eudiométriques donne la composition du gaz absorbé (1).

Quant à leur composition qualificative, elle ne peut être étudiée que sur des masses considérables et en employant un système d'épreuves analogues à celles que j'ai décrites dans mes Mémoires sur la synthèse des carbures d'hydrogène (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 161) et sur le gaz d'éclairage. (*Bulletin de la Soc. chimique*, t. XXVI, p. 107.)

2° *Ethylène et acétylène.* — On reprend le gaz, traité pendant une minute seulement par l'acide sulfurique bouilli, et on l'introduit dans un petit flacon sec et bouché à l'émeri avec un dixième de son volume d'acide sulfurique bouilli : on agite le tout d'une manière incessante et énergique *pendant trois quarts d'heure*. Au bout de ce temps, l'éthylène et l'acétylène ont disparu. On mesure le résidu.

L'existence de l'acétylène doit être vérifiée à l'avance, par une épreuve spéciale. La proportion relative peut en être évaluée approximativement par l'emploi méthodique du chlorure cuivreux ammoniacal, comme je l'ai dit ailleurs. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 440.)

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 62 et 76.

Comme contrôle, on peut faire l'analyse par combustion du gaz, avant et après l'absorption des deux gaz précédents et retrancher le second système d'équations eudiométriques du premier.

3° *Benzine et analogues.* — Tous les carbures éthyléniques et acétyléniques étant ainsi éliminés, je transporte mon gaz sur l'eau ; je le mesure, en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau et je fais agir sur lui l'acide nitrique fumant, dans les conditions que j'ai décrites (ce *Bulletin*, t. XXVI, p. 105) ; on connaît ainsi la proportion de la benzine.

Comme contrôle de ces divers essais, on fait agir le brome sur un échantillon du gaz (privé de CO^2 et de HS) ; l'absorption qu'il produit au bout d'un temps suffisant (1), c'est-à-dire de quelques minutes de réaction, doit être la somme de celles relatives aux carbures éthyléniques, acétyléniques, à la benzine et au sulfure de carbone.

4° *Oxyde de carbone.* — Le résidu final de la réaction prolongée de l'acide sulfurique ou du brome est traité par le chlorure cuivreux acide, à deux reprises successives, en employant chaque fois un volume du réactif liquide égal à la moitié du volume du gaz : ce qui dissout la totalité de l'oxyde de carbone, ou plus exactement ce qui n'en laisse pas dans le gaz une dose supérieure à la centième partie de la proportion primitive (d'après les lois relatives aux dissolvants proprement dits, confirmées dans le cas spécial de l'oxyde de carbone par des expériences directes). On sépare le résidu gazeux avec la pipette à gaz mobile (2) ; on le prive de vapeur chlorhydrique et d'eau par la potasse solide, et on le mesure de nouveau : on a ainsi le volume de l'oxyde de carbone.

5° On analyse le résidu par combustion : ce qui donne le rapport des deux éléments, dans un mélange d'*hydrogène et de carbures forméniques*, $C^{2n}H^{2n+2}$.

Si l'on se proposait de distinguer les uns des autres les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, il faudrait recourir à l'emploi méthodique des

(1) Je rappellerai que l'absorption de la vapeur de benzine n'est pas instantanée (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 163), et que celle de l'acétylène n'est pas toujours immédiate (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 426).

(2) Sur cette pipette, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 137.

dissolvants, suivant les règles que j'ai tracées ailleurs (1). Mais ce procédé n'est applicable qu'aux gaz très-riches en carbures formémiques et dont on possède une grande quantité.

Une remarque essentielle trouve ici sa place. Le mélange gazeux peut renfermer les vapeurs de divers carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, $C^{2n}H^{2n}$, benzine, etc.; mais *il ne doit pas être saturé* par aucune d'elles, *ni susceptible de le devenir*, après la diminution de volume produite par un réactif absorbant. Autrement l'action des absorbants déterminerait la condensation partielle de la vapeur hydrocarbonée, ce qui troublerait les résultats.

Cette condition, indispensable pour la rectitude des analyses, peut être vérifiée après coup, si l'on connait la tension maximum de la benzine et des autres vapeurs à la température des expériences. Elle sera remplie, en général, quand le gaz analysé aura été soumis à une compression préalable, ou bien à un refroidissement; ou bien encore lorsqu'il aura subi pendant quelque temps l'action des goudrons ou autres liquides peu volatils, capables de diminuer la tension des hydrocarbures très-volatils: toutes conditions dont certaines sont réalisées d'ordinaire dans la préparation industrielle des gaz pyrogénés.

L'ozone se combine-t-il avec l'azote libre en présence des alcalis, pour former des composés nitreux et des nitrates? par M. BERTHELOT.

1. On enseigne aujourd'hui que l'ozone se combine avec l'azote libre, à la température ordinaire, en présence des alcalis, pour former des composés nitreux; et cette réaction est invoquée fréquemment comme l'une des origines principales de la nitrification naturelle. Elle a été annoncée, en 1849, par M. Schönbein (*Denckschrift uber das Ozon*, p. 16. Basel, october 1849). Voici son expérience :

3,000 litres d'air, contenus dans 50 flacons de 60 litres, fortement ozonisés par le phosphore, lavés à plusieurs reprises avec de l'eau, puis agités avec de l'eau de chaux (12 litres), ont fourni, après un traitement par le carbonate de potasse, une certaine dose de nitrate de potasse, dose que Schönbein évalue à 5 grammes.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. xx, p. 418.

2. Ayant eu occasion de répéter cette expérience, qui renferme diverses causes d'erreur, et m'étant efforcé de les éviter, je suis arrivé à un résultat négatif. L'intérêt de la question est si grand que je crois utile de publier mes résultats avec un détail minutieux: il importe soit que l'hypothèse de la nitrification provoquée par l'ozone disparaisse de la science, soit qu'elle vienne à être mieux établie par les essais de chimistes plus heureux que moi, s'il en est qui réussissent à démontrer la réalité de cette réaction et les conditions précises de son exécution.

3. Les causes d'erreur qui existent dans l'expérience de Schönbein sont les suivantes :

1° L'eau de chaux, préparée avec la chaux ordinaire, renferme des doses très-notables d'azotate de chaux, il est facile de s'en assurer.

Le carbonate de potasse lui-même n'en est pas toujours exempt.

2° L'oxydation lente du phosphore produit directement des composés nitreux, comme Schönbein l'a reconnu lui-même dans l'étude de divers échantillons d'acide phosphatique. Or, ces composés ne sont pas éliminés par de simples lavages, tels que ceux que l'on peut pratiquer dans des ballons de 60 litres : en particulier, les fumées qui se produisent au contact de l'air et du phosphore humide demeurent fort longtemps en suspension, malgré les lavages, et elles sont très-riches en composés nitreux.

4. J'ai cherché à me mettre à l'abri de ces deux causes d'erreur, en opérant avec des gaz parfaitement limpides et exempts de fumées, et en substituant à la chaux la baryte, qui peut être obtenue très-pure, sous la forme d'hydrate cristallisé et débarrassé de toute trace de nitrate par des lavages et des cristallisations répétées; cette purification est d'ailleurs indispensable, la baryte contenant, en général, des composés nitreux. On vérifie avec soin la pureté de l'eau de baryte employée, en précipitant l'alcali libre par l'acide carbonique, filtrant et évaporant l'eau mère au bain-marie, reprenant par un peu d'eau, filtrant et évaporant de nouveau. Le dernier résidu, traité par une goutte d'acide sulfurique concentré chargé de sulfate ferreux, ne doit donner aucune teinte rosée. Ce caractère bien connu permet de

(1) *Comptes rendus*, séance du 13 novembre 1876, p. 871, théorème XXXV.

décéler aisément $\frac{1}{100}$ de milligramme d'acide azotique, dans les conditions où j'opère.

5. L'ozone a été obtenu : 1° avec l'oxygène modifié par l'effluve ; 2° avec l'air et le phosphore.

1° *Oxygène ozonisé par l'effluve.* — L'oxygène pur avait été recueilli dans un gazomètre rempli d'eau bouillie préalablement, afin d'obtenir un gaz aussi exempt d'azote que possible. Il en renfermait cependant encore $\frac{1}{100}$ à $\frac{2}{100}$. On le dirigea bulle à bulle, dans un système de tubes concentriques, où il subit l'action de l'effluve donnée par une très-puissante bobine de Ruhmkorff. De là, le gaz passait dans des flacons d'un litre, remplis d'eau distillée et renversés sur un cristallisoir contenant le même liquide. On a rempli chaque flacon aux trois quarts avec l'oxygène ozonisé ; puis on a laissé écouler complétement le surplus de l'eau, qui s'est trouvée remplacée par l'air du laboratoire : on a réalisé ainsi un mélange d'air ordinaire avec l'oxygène ozonisé.

Une portion de l'oxygène ozonisé, ayant été recueillie séparément pendant le cours de l'expérience, a été analysée (1) : ce gaz renfermait 23 milligrammes d'ozone par litre. Par conséquent, chaque flacon employé dans l'expérience en contenait 17 ; soit pour quatre flacons, 68 milligrammes d'ozone.

On a introduit aussitôt dans chacun de ces flacons 10 centimètres cubes d'eau de baryte ; on a agité à plusieurs reprises et l'on a laissé le tout en contact pendant une nuit : temps au bout duquel l'ozone avait complétement disparu ; l'eau de baryte, qui avait déterminé la destruction de l'ozone, a été traitée comme ci-dessus ; elle n'a pas fourni une proportion d'azotate égale à $\frac{1}{100}$ de milligramme.

Cependant, et comme contrôle, la totalité de l'eau distillée sur laquelle on avait recueilli le gaz ozonisé a été réunie, additionnée de 10 centimètres cubes d'eau de baryte, évaporée, etc. Elle contenait un azotate en dose très-appréciable, estimée en acide azotique à 1 milligramme environ. Telle était la dose de composé nitreux formée sous l'influence de l'effluve, dans les conditions de l'expérience. On voit qu'elle ne représente pas deux centièmes du poids de l'ozone.

Ces deux formations, je veux dire celle de l'ozone et celle des

(1) Sur le procédé d'analyse, voir *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 934.

composés nitreux, ont donc lieu à la fois sous l'influence d'effluves très-puissantes, mais dans des proportions très-inégales. Au contraire, vient-on à diminuer la tension qui produit les effluves, soit en restreignant le nombre des éléments Bunsen qui alimentent l'appareil Ruhmkorff, soit en rapprochant les boules qui limitent la distance explosive de la machine de Holtz, dans un cas comme dans l'autre, l'ozone se forme encore dans l'air et même assez rapidement, avec des tensions moyennes ; tandis que la proportion des composés nitreux devient nulle, ou plus exactement inappréciable à mes procédés de recherche.

La formation de l'ozone et celle des composés nitreux ne sont donc pas corrélatives ; en outre, il ne paraît pas que la présence de l'ozone isolé détermine l'oxydation de l'azote, même avec le concours des solutions alcalines.

J'ai vérifié le même fait avec l'ozone produit au moyen du phosphore.

2° *Air ozonisé par le phosphore.* — Dans un flacon d'une dizaine de litres, on a placé quelques bâtons de phosphore, sous une couche d'eau, et l'on a agité ; l'air s'est rempli aussitôt de fumées blanches et très-persistantes, chargées de composés phosphorés, d'ozone et de composés nitreux. Au bout de 24 heures de repos, le gaz étant redevenu limpide et débarrassé de toute fumée, je l'ai fait passer bulle à bulle, en le déplaçant par l'eau, dans 4 flacons de 2 litres, renversés sur un cristallisoir rempli d'eau distillée.

On a pris soin de remplir complétement les flacons avec l'air ozonisé par le phosphore, n'y laissant que l'eau adhérente aux parois.

Deux essais faits sur des échantillons du même gaz, obtenus simultanément, ont montré qu'il renfermait $5^{mg},7$ d'ozone par litre, soit, pour 8 litres, 46 milligrammes d'ozone. Ces 8 litres d'air ozonisé auraient dû fournir, d'après les données de Schönbein, 14 milligrammes d'azotate alcalin. J'ai introduit dans chaque flacon 10 centimètres cubes d'eau de baryte, agité et laissé reposer pendant une nuit ; l'ozone avait alors complétement disparu.

J'ai ensuite opéré comme plus haut : le produit final renfermait seulement une trace d'azotate, trace inférieure à $\frac{1}{20}$ de milligramme. La présence de cette petite quantité s'explique aisé-

ment par celle d'une trace d'un composé nitreux, préexistant dans la vapeur d'eau, dont l'air était nécessairement saturé. Il est facile, d'ailleurs, de constater l'existence de ces composés nitreux, à la dose de quelques milligrammes, dans l'eau qui a séjourné sur le phosphore et condensé les fumées originelles.

En résumé, j'ai vérifié les observations de Schönbein sur la formation des composés nitreux pendant l'oxydation lente du phosphore au contact de l'air ; mais je n'ai pas réussi à constater l'oxydation de l'azote libre par l'ozone en présence des alcalis.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Action des hydracides sur l'acide tellureux; par M. A. DITTE (1).

Acide tellureux et acide bromhydrique. — L'acide tellureux absorbe a froid l'acide bromhydrique avec élévation de température, en se colorant en brun. Si l'on maintient la température à 15°, l'absorption de BrH ne tarde pas à s'arrêter et l'acide tellureux se transforme en paillettes d'un brun foncé. Si l'on refroidit davantage, l'absorption recommence et à — 14° les paillettes brunes s'agglomèrent en petites masses d'un brun foncé, presque noires. La combinaison renferme alors $TeO^2,3HBr$ (en poids atomiques). Ce produit se décompose à mesure que sa température s'élève et sa tension de dissociation augmente rapidement, elle est déjà considérable à 0°. Si l'on chauffe vers 40°, le résidu renferme $TeO^2.2HBr$, qui est aussi à peu près la composition du produit préparé à + 15°.

Le produit $TeO^2.2HBr$ est inaltérable au-dessous de 60°. Vers 70°, il se décompose, mais par la réaction de HBr sur TeO^2, en donnant un *oxybromure de tellure* $TeOBr^2$ dont la production est complète à 300°. Cet oxybromure fond en un liquide foncé qui émet des vapeurs presque noires et qui cristallise par le re-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 446.

froidissement en longues aiguilles brunes. Les vapeurs elles-mêmes se condensent en petits cristaux, jaunis par du brome libre. Le résidu final de l'action de la chaleur est de l'acide tellureux fondu. Quant aux cristaux sublimés, ils constituent du *tétrabromure de tellure* $TeBr^4$. La décomposition de $TeOBr^2$ par la chaleur est représentée par l'équation

$$2TeOBr^2 = TeO^2 + TeBr^4.$$

Acide tellureux et acide fluorhydrique. — Il y a absorption avec dégagement de chaleur.

Acide tellureux et acide iodhydrique. — A — 15°, l'acide tellureux absorbe le gaz IH en s'agglomérant. La quantité de gaz absorbée est toujours un peu inférieure à 2IH pour TeO^2. Le composé produit est très-instable et tend à se décomposer en eau et iodure de tellure.

Recherches sur les amalgames ; par M. E. de SOUZA (1).

L'amalgame d'argent, maintenu au point d'ébullition du soufre jusqu'à ce que son poids reste constant, a pour composition $Ag^{13}Hg$ L'amalgame d'or, traité de même, renferme Au^9Hg.

Les amalgames de sodium et de potassium, maintenus de même à 440°, ont pour composition Na^3Hg et K^2Hg.

L'un et l'autre sont des composés cristallins ayant l'éclat de l'argent. Celui de potassium peut s'enflammer spontanément à l'air.

Le plomb, l'étain, le zinc, le bismuth, retiennent encore du mercure à 350° mais non à 440°. L'auteur signale à cette occasion la volatilité du *cadmium* à 440° dans un courant d'hydrogène ; il se sublime en petits cristaux.

En résumé, l'auteur a obtenu les amalgames suivants : *a*) dans la vapeur de soufre ; *b*) dans le mercure bouillant ; *c*) dans la vapeur de diphénylamine.

a)	Au^9Hg	$Ag^{13}Hg$	$Cu^{16}Hg$	K^2Hg	Na^3Hg
b)	Au^9Hg	$Ag^{14}Hg$	$Cu^{14}Hg$	Pb^8Hg	
c)	Au^8Hg	Ag^4Hg	$Cu^{14}Hg$		

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1050.

Sur le protosulfure de carbone; par M. Sergius KERN (1).

Ce composé, qui se forme, d'après M. Sidot, par l'action de la lumière sur le sulfure de carbone (t. XXIV, p. 465) se produit aussi par l'action du fer. L'auteur l'a obtenu en faisant séjourner du sulfure de carbone avec du fer bien décapé, pendant six semaines. Il se forme un dépôt rouge brun, qui est un mélange de sulfure de fer et de protosulfure de carbone. On sépare facilement ces corps en les traitant par HCl qui ne dissout que le sulfure de fer.

Le protosulfure de carbone ainsi obtenu est une poudre brun rouge insoluble dans l'eau, l'alcool, le sulfure de carbone. Il n'est attaqué ni par l'acide sulfurique ni par l'acide chlorhydrique.

Sur l'action de l'iode et du chlorure de palladium sur le ferrocyanure de potassium; par M. Sergius KERN (2).

Si l'on ajoute de la teinture d'iode à une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium, l'iode se dissout et la solution conserve sa couleur jaune. L'addition de chlorure de palladium ne précipite pas l'iode de ce mélange, qui prend rapidement une teinte verte; si l'on fait bouillir, la solution prend une couleur vert foncé due à la formation de ferrocyanate de palladium. Dans cette solution, l'iode n'est pas accusé par l'amidon et il est à présumer qu'il est directement combiné au ferrocyanure de potassium et qu'il ne joue aucun rôle dans l'action subséquente du chlorure de palladium, car celui-ci produit la même réaction avec le ferrocyanure seul.

Le brome est dissous comme l'iode par le ferrocyanure de potasssium.

Le ferricyanure de potassium dissout également l'iode; la solution est jaune rougeâtre et ne donne pas de précipité d'iodure de palladium par l'addition de chlorure de palladium; cette addition ne change pas la couleur de la solution; la potasse la fait passer au rouge.

(1) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 253.
(2) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 185.

Ces réactions ne sont pas sans importance au point de vue de la séparation de l'iode par le chlorure de palladium. Ce réactif ne doit être employé qu'en l'absence de ferrocyanure ou de ferricyanure de potassium.

Sur l'azoture d'aluminium et sur l'action de l'aluminium sur le carbonate de sodium à une température élevée; par **M. J.-W. MALLET** (1).

Un mélange de carbonate alcalin et d'aluminium en excès fut porté à une température élevée : il se forme un aluminate alcalin et du carbone est mis en liberté, sans qu'il se combine à l'aluminium en excès. Celui-ci finit même par réduire l'alcali, qui se volatilise complétement. L'expérience avait lieu dans un creuset de plombagine qu'on chauffait dans un fourneau à vent à une température aussi élevée que possible. Le produit de l'opération renfermait, outre le régule d'aluminium métallique, une masse presque noire, frittée et poreuse, contenant de petits cristaux incolores d'alumine, rayant la topaze et l'émeraude. Une partie de ces cristaux formait des lamelles hexagonales assez minces pour produire de brillants anneaux colorés; d'autres cristaux plus volumineux présentaient une apparence à la fois prismatique et rhomboédrique.

Le carbone mis en liberté était en partie pulvérulent, noir et mat; une autre partie était en filaments déliés, de 6 à 7^{mm} de longueur, noirs et brillants, dont une portion était groupée en amas mamelonnés. Ce carbone filiforme est sans doute le même que celui qu'a observé Gay-Lussac dans des fours à porcelaine mal dirigés.

Pour s'assurer si l'aluminium réduit l'oxyde de carbone, ce métal fut chauffé au fourneau à vent dans un creuset de charbon, brasqué avec du noir de fumée destiné à réduire l'acide carbonique traversant le creuset et provenant du foyer. L'aluminium se trouva recouvert d'une croûte mamelonnée semblable au charbon de cornues, très-adhérente et d'une combustion très-difficile.

Dans toutes ces expériences, une partie de la surface du métal était recouverte en outre de particules cristallines jaunes qui sont mises en liberté, en même temps qu'une croûte amorphe,

(1) *Journal of the chemical Society*, 1876, t. II, p. 349.

jaunâtre, lorsqu'on dissout le métal dans l'acide chlorhydrique. L'examen de ces cristaux a fait voir qu'ils constituent un *azoture d'aluminium,* qui a pour composition Al^2Az^2 mélangé de plus ou moins d'alumine cristallisée.

L'azoture d'aluminium est d'un jaune pâle quand il est amorphe, d'un jaune de miel et translucide lorsqu'il est cristallisé. Les cristaux présentent en général l'aspect de prismes orthorhombiques courts, à sommet dièdres, les faces latérales forment avec les faces terminales un angle d'environ 120°.

Exposé à l'air humide, l'azoture d'aluminium dégage de l'ammoniaque et se transforme peu à peu en alumine ; la variété amorphe est encore plus altérable. L'eau seule ne l'attaque que lentement; mais les alcalis et les acides le décomposent avec rapidité s'ils sont concentrés.

Sur la volatilité du baryum, du strontium et du calcium; par M. J.-W. MALLET (1).

L'auteur a constaté, par une série d'expériences, que lorsqu'on chauffe au fourneau à vent, dans un creuset de charbon, de la chaux, de la strontiane ou de la baryte avec de l'aluminium métallique, il y a une perte de matière qui ne peut être attribuée qu'à la volatilité partielle des métaux alcalino-terreux réduits par l'aluminium.

Ce fait est confirmé en effet par l'examen spectral des gaz et vapeurs émis par le creuset.

Sur quelques combinaisons du bismuth; par M. M.-Pattison MUIR (2).

Outre le tribromure de bismuth qui se forme dans l'action du brome sur le bismuth (t. XXIV, p. 534), il se produit un *oxybromure* $Bi^8Br^6O^{15}$ (?) qui forme une substance cristalline jaune grisâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus.

L'auteur a préparé quatre chromates de bismuth qui sont : le

(1) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 256. — *Journal of the chemical Society*, 1876, t. II, p. 354.

(2) *Chemical News*, t. XXXIII, *p.* 199.

chromate de bismuthyle $Bi^2O^3.CrO^3$; le *dichromate de bismuthyle* $Bi^2O^3.2CrO^3$; le *dichromate de bismuthyle monohydraté*

$$Bi^2O^3.2CrO^3.H^2O$$

et le *tétrachromate de bismuthyle hydraté* $Bi^2O^3.4CrO^3.H^2O$. Ces quatre sels sont insolubles dans l'eau ; les deux derniers sont cristallins.

Mémoire sur les ferrocyanures ; par M. WYROUBOFF (1).

Dans deux premiers mémoires (2), l'auteur a étudié les ferrocyanures solubles ; le mémoire actuel traite des ferrocyanures insolubles. Ils ont été préparés le plus souvent par double décomposition et quelquefois à l'aide de l'acide ferrocyanhydrique.

Pour leur analyse, on a, en général, déplacé le métal à l'état d'oxyde par un alcali ; quant au fer, il a été dosé par le permanganate de potasse, qui transforme le ferrocyanure alcalin en ferricyanure. Ce procédé est exact, à la condition d'ajouter un grand excès d'acide sulfurique et une trace de perchlorure de fer ; la liqueur, verdâtre au début, devient jaune quand on arrive au terme du titrage. Le permanganate doit être lui-même titré à l'aide du ferrocyanure de potassium pur. La composition indiquée est celle des sels séchés dans le vide sec ($Cfy=Cy^6Fe$.).

Ferrocyanure d'aluminium $Cfy^3Al^4+17H^2O$. — Précipité gélatineux d'un blanc bleuâtre, un peu soluble dans l'eau pure. Desséché, il présente l'aspect du chlorure d'argent fondu.

Ferrocyanure d'antimoine $Cfy^3Sb^4,25H^2O$. — Il a été décrit par M. Atterberg. (*Bulletin*, t. XXIV, p. 357.)

Ferrocyanure d'argent: 1° $CfyAg^4,H^2O$. — Précipité blanc, leuissant à l'air ; on doit le laver à l'eau bouillante ;

2° $CfyAg^4.(AzH^4)^2O$. — Il se produit par l'action de l'ammoniaque sur le sel précédent ; il est blanc et beaucoup plus stable.

Ferrocyanures de bismuth : 1° $CfyBiK,4H^2O$. — Volumineux précipité jaune clair tirant sur le vert, un peu soluble dans l'eau pure. M. Atterberg lui assigne $7H^2O$;

2° $CfyBi^2,5H^2O$. — Il s'obtient par le nitrate de bismuth et l'acide ferrocyanhydrique ; il ressemble au précédent.

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (5e série), t. VIII, p. 444 à 486.
(2) *Idem* (4), t. XVI, p. 280 et t. XXI, p. 271.

Ferrocyanure de cadmium $Cfy^4Cd^5K^5,11H^2O$, soit

$$2CfyCd^2,CfyCdK,CfyK^4,11H^2O.$$

Cette composition, sur laquelle l'auteur se propose de revenir, reste invariable quelles que soient les proportions de cyanure jaune et de sel de cadmium employées. Le sel normal ne se forme pas, comme celui de zinc, par l'action de l'ammoniaque sur le ferricyanure ; on obtient dans ce cas de beaux cristaux rouges, insolubles dans l'eau, solubles dans l'ammoniaque et ayant pour composition $(Cy^6Fe)^2.2(AzH^4)^2O$.

Ferrocyanure de cérium. 1° $CfyCeK,4\dot{H}^2O$ (avec le cérium triatomique, suivant M. Cleve). — Les ferrocyanures des métaux du groupe du cérium se ressemblent beaucoup. Ce sont des poudres blanches, plus ou moins denses. M. Jolin assigne à ce sel, séché à 100°, $3H^2O$;

2° $Cfy^3Ce^4,30H^2O$. — On l'obtient par un sel de cérium et l'acide ferrocyanhydrique, tandis que le précédent est obtenu avec le ferrocyanure de potassium.

Ferrocyanures de cobalt. — Il en existe 4 qui, sauf le second, ressemblent à ceux du nickel; ce sont :

1) $CfyCo^2.CfyK^4$ ..... violet foncé.
2) $2CfyCo^2.CfyCoK.CfyK^4,14H^2O$ (soit $Cfy^4Co^5K^5$).... gris rosé.
3) $CfyCo^2,7H^2O$ ..... vert émer.
4) $Cfy^4Co^7,22H^2O=Cfy^2Co^3.2CfyCo^2$..... gris verd.

Les deux premiers s'obtiennent avec le cyanure jaune ; les derniers, par l'acide ferrocyanhydrique. Le second n'est insoluble qu'en présence d'un excès de cyanure jaune ; il se dissout par le lavage à la manière du bleu de Prusse soluble, avec lequel il a encore cela de commun qu'il paraît renfermer du ferricyanure. Les trois autres sont insolubles et sont facilement décomposés par les alcalis. Les deux derniers se transforment dans le premier lorsqu'on les chauffe avec du cyanure jaune.

Ferrocyanure de cuivre $CfyCu^2.10H^2O$ (brun de Hatchett). — Le précipité dit brun de Hatchett ne renferme pas de potassium, comme l'a avancé M. Reindel. L'auteur rappelle à cette occasion la discussion intervenue entre M. Reindel et lui à ce sujet (t. XIV, p. 145). Les nouvelles analyses ne diffèrent des premières que par la quantité d'eau, 10 molécules au lieu de 7.

Le brun de Hatchett est soluble dans une solution de cyanure

jaune, et la solution faite à chaud laisse déposer, par le refroidissement, une poudre rouge qui a pour composition $CfyCuK,H^2O$ et les eaux-mères laissent déposer par l'évaporation lente des cristaux qui, d'après l'analyse de Schulz, renferment $CfyCu^2K^2 + 1^1/_2H^2O$; ce sont, d'après Miller, des cubes tronqués sur les angles par les faces de l'octaèdre. Bolley et Wonfor ont assigné à ces cristaux la composition $CfyCu^2K^3$, le premier avec $4H^2O$, le second avec $5H^2O$. L'auteur a trouvé pour le sel de Schulz la composition $CfyCu^2K^3,6H^2O$.

Ferrocyanure de didymium $CfyDiK,2H^2O$. — M. Cleve lui a trouvé $4H^2O$. (Voir plus haut le sel de cérium.)

Ferrocyanure d'erbium $CfyErK,4H^2O$. — Il a été décrit par MM. Cleve et Hoeglund (t. XVIII, p. 193).

Ferrocyanures d'étain

1) $Cfy^2Sn^5,18\,^1/_2H^2O$..... gris foncé.
2) $CfySn^2,4H^2O$..... blanc.
3) $Cfy^4Sn^9,24H^2O$..... blanc bleuâtre.

Le premier est obtenu par le prussiate jaune et $SnCl^4$; le second par le prussiate et $SnCl^2$. Le troisième se produit par le ferricyanure de potassium et $SnCl^2$. La composition de ces sels est constante. Ils sont insolubles dans l'eau et dans les acides, légèrement solubles dans l'ammoniaque. M. Atterberg en a décrit un quatrième auquel il assigne la formule $10CfySn,CfyK^4+230H^2O$. Les chiffres de M. Atterberg s'accordent aussi bien avec la formule plus simple $Cfy^3Sn^3K,68H^2O$.

Ferrocyanures de fer. — L'auteur envisage les cyanures de fer simples $FeCy^2$ et Fe^2Cy^6 comme des ferro- et ferricyanures $CfyFe^2(=3FeCy^2)$ et $CfyFe(=Fe^2Cy^6)$. Cette manière de voir explique l'action des alcalis qui ne mettent en liberté qu'une partie du fer et transforment le reste en ferro- ou en ferricyanure alcalin.

$$CfyFe^2+4KHO=CfyK^4+2(FeO\ H^2O)$$
$$2CfyFe+6KHO=2CfyK^3+Fe^2O^3.3H^2O.$$

Elle est encore appuyée par la formation du sel $CfyFe(AzH^4)^2$, dans la préparation du percyanure de fer par le cyanure jaune et le sel ammoniac (1) :

$$2CfyK^4+8AzH^4Cl+3H^2O=Fe^2Cy^6 3H^2O+6CyAzH^4+8KCl+2AzH^4.$$

(1) Voir *Annales*, (4) t. XVI, p. 284.

Dans certaines conditions peu précices, l'ammoniaque au lieu de se dégager se fixe sur le percyanure pour donner un composé bleu clair, d'une grande stabilité et qui renferme $CfyFe(AzH^4)^2$, analogue au sel de Williamson $CfyFeK^2$ produit par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le prussiate jaune. Néanmoins, l'auteur assigne au sel de Williamson, qu'il a obtenu tout à fait blanc, la formule $Cfy^5Fe^6K^2$, soit $3CfyFe^2,2CfyK^4$; il le regarde comme identique avec celui qui se précipite par l'addition d'un sel ferreux à du ferrocyanure de potassium. Ce sel est soluble dans l'eau pure, insoluble dans l'ammoniaque, qui ne le décompose pas et qui lui donne plus de stabilité à l'air. Quant au sel bleu violacé qui se forme par l'action de l'acide nitrique sur le blanc, et que M. Williamson envisage comme un ferricyanure de fer et de potassium, l'auteur lui assigne la formule $Cfy^5Fe^6K^4$, soit $2Cfy^2Fe^3CfyK^4$.

Bleu de Prusse soluble $Cfy^6Fe^6K^6$. — Berzelius et Robiquet l'ont envisagé comme un ferrocyanure ferrico-potassique, soit comme $Cfy^3Fe^4.CfyK^4$. Se fondant sur l'insolubilité du bleu de Prusse dans le ferrocyanure de potassium, M. Kekulé regarde cette opinion comme mal fondée et envisage le bleu soluble comme un ferricyanure ferroso-potassique $Cfy^2Fe^2K^2$. Telle est aussi, en résumé, l'opinion de M. Reindel (voir t. X, p. 118).

A chaud, les sels ferreux transforment le bleu soluble en bleu de France Cfy^2Fe^3 ; à froid, la réaction n'est pas complète ; on a

$$2Cfy^6Fe^6K^6+3FeCl^2=Cfy^6Fe^6K^6.3Cfy^2Fe^3+6KCl.$$

Cette réaction montre que le bleu soluble est bien un ferrocyanure; une preuve de plus, c'est qu'on obtient le même bleu soluble, ainsi que s'en est assuré l'auteur, à l'aide du ferricyanure de potassium et d'un sel ferreux. L'action des sels ferriques sur le bleu soluble donne à froid le composé Cfy^3Fe^4 ; à chaud, Cfy^2Fe^3. Enfin, le bleu soluble précipité et lavé avec une solution de chlorure de potassium, cède du ferricyanure de potassium à la solution; quant au résidu, il est encore soluble et a pour composition $3Cfy^2Fe^3.2CfyK^3$, le bleu soluble lui-même étant $2Cfy^2Fe^3.2CfyK^3$.

Si l'on porte à l'ébullition la liqueur brune qui se forme par le mélange de cyanure rouge et de sel ferrique, il se dégage du cyanogène et il se dépose une poudre qui est d'abord bleue, puis verte, enfin jaune. Tous ces précipités ont des compositions très-variables, sauf le dernier qui est de l'hydrate ferrique.

Le bleu soluble donne avec les solutions métalliques des combinaisons insolubles qui ne représentent pourtant pas des ferricyanures comme l'affirme M. Reindel. Tous ces composés ressemblent au bleu de Prusse, à l'exception de celui de zinc qui est vert pâle ou jaune, suivant la durée de l'ébullition, et celui de plomb qui est blanc jaunâtre. L'auteur a analysé les sels suivants :

Cfy^2FeZn^4; $Cfy^2Fe^2MnK^2$; $Cfy^2Fe^2NiK^2$;
$Cfy^2Fe^2Cd^3$; $Cfy^2Fe^2Pb^4$; Cfy^2FeCu^4;
$Cfy^2Fe^2Cr^2$; Cfy^2FeCuK^4 (en précipitant à froid).

Traités par les acides faibles (acide acétique), ces composés lui cèdent une partie du métal combiné à Cfy mais non le fer qui est en dehors de ce radical, à moins qu'il n'y en ait 2 atomes; dans ce cas, la moitié peut être enlevée par l'acide. L'auteur a obtenu ainsi les composés définis suivants :

Cfy^2FeZn^3; $Cfy^2Fe^2Cd^2$; Cfy^2FePb^3.

On peut, dans ces composés admettre le radical

$$Cfy^2Fe=Cy^{12}Fe^3$$

qui peut être hexatomique ou octatomique.

L'auteur a obtenu un sel de la même série en traitant le bleu de France Cfy^2Fe^3, produit par l'action de Fe^2Cl^6 sur le bleu soluble, par le cyanure jaune. On obtient une liqueur bleue qui renferme une combinaison offrant la composition $(Cfy^2Fe)FeK^4$.

On prépare le bleu soluble soit avec du cyanure jaune et un sel ferrique, soit avec du cyanure rouge et un sel ferreux, en employant le cyanure en excès; le bleu précipité commence à se dissoudre lorsque les eaux de lavages ont enlevé cet excès. On le dissout alors dans l'eau pure et on le précipite par l'alcool. Le bleu soluble ne se conserve bien qu'à l'état sec; précipité, il renferme $Cfy^6Fe^6K^6,18H^2O$.

Le composé ammoniacal correspondant est beaucoup plus stable; il est plus soluble et n'est pas précipité par l'alcool; il renferme $Cfy^6Fe^6(AzH^4)^6,9H^2O$.

Les métaux alcalino-terreux ne paraissent pas donner de bleu soluble.

Bleu de Prusse. — Sa composition est constante et représentée par la formule Cfy^3Fe^4; suivant la nature du sel ferrique employé pour le préparer, il renferme : $8H^2O$ pour le perchlorure, $4H^2O$ pour le sulfate, $9H^2O$ pour le nitrate.

Le bleu de Prusse est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré ; quelques gouttes d'eau le précipitent de nouveau sans altération. L'auteur n'a pu l'obtenir cristallisé.

Bleu de France. — On ne l'obtient vraiment pur et stable qu'en précipitant à chaud le bleu soluble par Fe^2Cl^6

$$2Cfy^6Fe^6K^6+3Fe^2Cl^6=6Cfy^2Fe^3+12KCl+6Cl.$$

L'acide chlorhydrique le transforme en bleu de Prusse.

Ferrocyanure de lanthane $CfyLaK,4H^2O$. — Il a été décrit par M. Cleve.

Ferrocyanures de manganèse : 1° $5CfyMn^2.4CfyK^4,4H^2O$. — Le précipité blanc rosé obtenu en précipitant du prussiate jaune par un sel de manganèse, présente cette composition d'une manière constante ;

2° $CfyMn^2,7H^2O$. — Précipité café au lait obtenu par l'acide ferrocyanhydrique et un sel de manganèse.

Ferrocyanures de molybdène : 1° $CfyMo^4.CfyK^4,40H^2O$.— Précipité brun très-foncé, obtenu en précipitant le prussiate jaune par un grand excès de molybdate ammonique acidulé. Il est soluble dans un excès de prussiate. M. Atterberg, en employant le molybdate potassique, a obtenu un composé dans lequel il admet la présence des oxydes de molybdène et auquel il donne la formule $Cfy^2(MoO^2)^3K^2+2MoO^3+20H^2O$. L'auteur élève des doutes sur l'exactitude de cette formule ;

2° $CfyMo^4,20H^2O$. — Précipité brun oblenu par le prussiate jaune et le chlorure de molybdène ;

3° $CfyMo^2,8H^2O$. — Précipité brun jaunâtre obtenu par l'acide ferrocyanhydrique et le molybdate d'ammoniaque ;

4° $CfyMo^2,14H^2O$. —Précipité brun clair obtenu avec un excès d'acide ferrocyanhydrique ; il est très-soluble dans l'eau et se précipite par l'addition d'alcool.

Tous ces sels sont peu stables ; l'ammoniaque les dissout en les décomposant.

Pour séparer le molybdène du fer, l'auteur traite la solution des deux métaux, peroxydée par l'acide nitrique, par l'ammoniaque en excès, qui dissout le molybdène et laisse l'oxyde ferrique.

Ferrocyanures de nickel. — Ils correspondent aux sels de cobalt, sauf le second, et s'obtiennent de même :

1° $CfyNi^2.CfyK^4,6H^2O$ ..... Précipité gris rosé.
2° $Cfy^3Ni^6K^2.CfyK^4,13H^2O$..... » vert clair.

3° $CfyNi^2,14H^2O$ ou $11H^2O$..... Précipité brun ou gris vert.
4° Cfy^4Ni^7 ou $2CfyNi^2.Cfy^2Ni^3,17H^2O$.. » vert sale.

Ferrocyanures de niobium. — Ce sont probablement des mélanges de ferrocyanures et d'acide niobique, car ils ne se précipitent d'un mélange de niobate et de prussiate jaune que par l'addition d'un grand excès d'acide chlorhydrique :

1° $Cfy^2Nb^{10}K,67H^2O$
2° $CfyNb^{12}K^2,39H^2O$.

Le premier a été obtenu avec un grand excès de prussiate. Ce sont des précipités bruns. M. Atterberg en a décrit un avec la formule $Cfy^6(NbO)^5K^9,10H^2O$; mais les analyses conduisent plus exactement à l'une des deux formules

$$CfyNbK^2,4H^2O \quad \text{ou} \quad Cfy^3Nb^3K^5,12H^2O.$$

Ferrocyanure de plomb $CfyPb^2,3H^2O$. — Composition très-constante; le précipité perd toute son eau à 100°. Il peut servir à l'analyse des ferrocyanures solubles.

Ferrocyanures de titane : 1° $Cfy^2Ti^3K^3,11H^2$. — Précipité gélatineux, obtenu par le prussiate jaune en excès et par l'oxyfluorure de titane.

2° $11CfyTi^2,CfyK^4,43H^2O$
3° $Cfy^2Ti^7,25H^2O$ } avec un excès d'oyxchlorure de titane.

Le troisième renferme peut-être de l'acide titanique comme mélange. L'auteur pense que les deux premiers sont identiques aux composés auxquels M. Atterberg a assigné les formules

$$Cfy^2(TiO)^3K^2,23H^2O \quad \text{et} \quad Cfy^6(TiO)^{11}K^2,110H^2O.$$

Ferrocyanures de tungstène $CfyTu^5K^2,20H^2O$ et $CfyTu^2K,7H^2O$. — Le premier est obtenu avec un excès de prussiate jaune, le second avec un excès de tungstate d'ammoniaque. Ce sont des précipités rouge-brun, solubles dans l'eau et qui ne se précipitent que par l'addition de HCl.

Ferrocyanures d'uranium : 1° $3CfyU^2,CfyK^4,12H^2O$. — Précipité brun obtenu avec un excès de nitrate d'urane. M. Atterberg y admet la présence d'oxyde d'urane;

2° $CfyU,10H^2O$. — Précipité brun obtenu avec un excès de sel vert d'urane.

Ferrocyanure de vanadium Cfy^6VaK^{18}. — Les vanadates et les

sels d'oxyde de vanadium donnent, avec le prussiate jaune, des précipités volumineux vert clair, un peu solubles dans l'eau. L'analyse de ces précipités est difficile et peu exacte.

Ferrocyanures de zinc : 1° $3CfyZn^2.CfyK^4,12H^2O$. Précipité blanc par le prussiate jaune et un sel de zinc ;

2° $CfyZn^2,4H^2O$. On l'obtient avec l'acide ferrocyanhydrique, ainsi que par l'action de l'ammoniaque sur le ferricyanure de zinc.

Les sels de chrome, de mercure, d'or et de platine ne précipitent pas le prussiate jaune, il en est de même de l'acétate ferrique modifié par la chaleur.

CHIMIE ORGANIQUE.

De l'action simultanée de l'iode et de l'aluminium sur l'éther et sur les éthers composés ; par **MM. J.-H. GLADSTONE et A. TRIBE** (1).

Les auteurs ont reconnu que, tandis qu'un mélange d'aluminium et d'iodure d'aluminium est sans action sur l'éther, à l'ébullition, ce dernier est énergiquement attaqué lorsqu'on le traite simultanément par l'iode et l'aluminium ; il se forme de l'iodure d'éthyle et de l'iodéthylate d'aluminium :

$$3(C^2H^5)^2O+Al+I^6=3C^2H^5I+Al^2I^3(OC^2H^5)^3$$

L'iodéthylate d'aluminium peut être obtenu facilement assez pur par l'action de l'aluminium et de l'iodure d'aluminium sur l'alcool :

$$6C^2H^5OH+Al^2I^6+Al^2=2Al^2I^3(C^2H^5O)^3+3H^2.$$

C'est une substance amorphe brune.

Les auteurs ont aussi examiné l'action de l'iode et de l'aluminium sur les acétates d'éthyle et d'amyle ; les produits de la réaction sont de l'acétate d'aluminium et de l'iodure d'éthyle ou d'amyle :

$$6C^nH^{2n+1}C^2H^3O^2+Al^2+I^6=6C^nH^{2n+1}I+Al^2(C^2H^3O^2)^6$$

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 256 et *Journal of the chemical Society*, 1876, t. II, p. 357.

Sur quelques combinaisons de $SbCl^5$ avec les alcools et avec l'éther; par M. Carleton WILLIAMS (1).

Pour obtenir ces combinaisons, on mélange avec précaution le pentachlorure d'antimoine avec l'alcool ou l'éther, en ayant soin d'empêcher toute élévation de température, puis l'on purifie les combinaisons par cristallisation dans l'alcool ordinaire ou dans l'éther.

Ces combinaisons sont hygrométriques, facilement solubles dans l'alcool ou dans l'éther, décomposables par la distillation et par l'eau. La combinaison méthylique $CH^4O.SbCl^5$ cristallise en tables d'un jaune pâle, fusibles à 81°. La combinaison éthylique $C^2H^6O.SbCl^5$ est en longues aiguilles incolores fusibles à 66°; la combinaison amylique est de même un composé cristallin incolore.

La combinaison avec l'éther, $C^4H^{10}O.SbCl^5$ forme une poudre cristalline grisâtre, qui fond à 68°. Elle se décompose lentement à la température ordinaire, rapidement à 70°.

Sur l'action de quelques bases métalliques sur l'acide monochloracétique; par M. Gerh. SCHREIBER (2).

Après avoir rappelé les expériences de MM. R. Hoffmann, Kekulé, Heintz relatives à l'action de la potasse sur l'acide chloracétique et à la transformation de cet acide en acide glycolique, ainsi que celle de M. Heintz sur l'action de la chaux en excès, action qui donne non de l'acide glycolique mais de l'acide diglycolique, l'auteur expose ses propres expériences entreprises dans le but de rechercher quelles sont les bases qui donnent naissance à de l'acide glycolique ou à de l'acide diglycolique par leur action sur l'acide chloracétique.

La base réagissante était employée en quantité telle qu'il n'en restât aucun excès après la décomposition de l'acide chloracétique. L'opération avait lieu en général par voie humide dans un

(1) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 256 et *Journal of the chemical Society*. 1876, t. II, p. 463.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XIII, p. 436 à 475.

appareil cohobateur et exigeait de 12 à 36 heures d'ébullit suivant la base.

Lithine. — Le produit de la réaction évaporé à sec et rep par l'alcool absolu pour dissoudre le chlorure de lithium for fournit un sel dont la solution aqueuse donne avec le sulfate cuivre un précipité sablonneux bleu clair. Celui-ci fut traité H^2S pour mettre l'acide en liberté; l'acide libre fut transformé sel calcique. La cristallisation de ce dernier a donné du diglyc late de calcium et seulement des traces de glycolate restant d les eaux-mères.

Le *diglycolate de lithium*, obtenu par saturation de l'ac libre, cristallise de sa solution sirupeuse en fines aiguilles c centriques; l'évaporation lente d'une solution moins concent l'abandonne en petits cristaux limpides. Ce sel, qui a pour co position $C^4H^4O^5Li^2 + 5H^2O$, se dissout dans 2 p., 2 d'eau 18°,5; il est très-peu soluble dans l'alcool absolu. Sa solut aqueuse, étant placée sous une couche d'alcool, laisse déposer cristaux mamelonnés, qui ne renferment que $2^1/_2 H^2O$.

Magnésie. — Elle se rapproche plutôt des alcalis que de chaux, car elle fournit, par son action sur l'acide chloracétiq environ quatre fois plus de glycolate que de diglycolate de m gnésium.

Le *glycolate de magnésium* $(C^2H^3O^3)^2Mg + 2H^2O$ cristallise aiguilles microscopiques, solubles dans 12 p., 6 d'eau à 1 beaucoup plus solubles à chaud.

Baryte. — Il se dépose peu à peu une poudre sablonneu qui lavée à l'eau, exige environ 600 p. d'eau bouillante pour dissoudre. C'est du *diglycolate de baryum* $C^4H^4O^5Ba + H^2O$.

Ce sel se dépose par le refroidissement en petites aiguilles; turé incomplètement par l'acide sulfurique, il fournit un *acide* anhydre $(C^4H^4O^5)^2Ba$, qui se dépose par le refroidissem en petits cristaux transparents, durs et grenus.

Dans cette opération, si l'on a employé immédiatement la ryte en excès, il ne se forme pas de glycolate. Il se produit, contraire, une certaine quantité de ce sel lorsque la baryte n' ajoutée que peu à peu à l'acide monochloracétique, de telle sc que celui-ci se trouve d'abord en excès.

Strontiane. — Elle agit comme la baryte. Le *diglycolate strontium* qui se forme renferme $(C^4H^4O^5)^2Sr + 4H^2O$. (M. Hei

a trouvé seulement 1 moléc. H^2O dans le sel obtenu par neutralisation de l'acide).

Il ne se forme dans cette opération que fort peu de *glycolate strontique.*

L'auteur a préparé ce sel par l'acide glycolique libre; il cristallise en fines aiguilles microscopiques, solubles dans 29 p. 9, d'eau à 19°; il est donc beaucoup plus soluble que le sel de calcium. Il renferme $(C^2H^3O^3)^2Sr + 5H^2O$ et ne se déshydrate qu'à 180°.

Alumine. — Une ébullition de 24 heures de l'acide monochloracétique avec l'alumine précipitée et bien lavée donne une solution qui laisse par l'évaporation une masse déliquescente. Les sels formés furent transformés en sels d'argent et ceux-ci, séparés de AgCl, furent décomposés par H^2S et transformés ensuite en sels calciques. On obtient ainsi du glycolate calcique $(C^2H^3O^2)^2Ca + 4H^2O$ sans diglycolate. Le *glycolate d'aluminium* paraît être incristallisable et très-soluble dans l'eau.

Hydrate stanneux. — Cet hydrate n'agit que très-lentement et incomplétement sur l'acide chloracétique et ne donne naissance qu'à de l'*acide glycolique.*

Oxyde de zinc. — Après une ébullition de 24 heures, la solution filtrée, qui conserve toujours une réaction acide malgré l'excès de ZnO, laisse déposer une petite quantité de flocons d'un sel basique de zinc. La liqueur filtrée de nouveau fut évaporée à sec et le résidu repris par l'alcool qui dissout le chlorure de zinc et laisse un sel insoluble ; celui-ci cristallise dans l'eau en lames tabulaires, constituant le *glycolate de zinc* $(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O$, (Heintz a obtenu ce sel anhydre et avec $3H^2O$). Il ne se forme pas d'acide diglycolique.

Hydrate de plomb. — Il se forme un mélange de chlorure de plomb, de *glycolate* et de *diglycolate basiques* de plomb, qu'on a transformés en sels de calcium ; ceux-ci ont été analysés.

Oxyde de mercure. — Son action diffère de celle des autres oxydes, car outre l'acide glycolique, il donne naissance à de l'acide oxalique sans qu'il se forme de produits gazeux. En outre, le glycolate de mercure formé donne, avec $HgCl^2$ produit en même temps, une combinaison dans laquelle le nitrate d'argent ne précipite pas directement le chlore.

Par une ébullition prolongée de l'acide chloracétique avec HgO en excès, ajouté peu à peu, il se sépare un précipité blanc jau-

nâtre qui renferme, outre l'oxyde en excès, de l'*oxalate de mercure* et du calomel. Le liquide filtré fournit par la concentration une abondante cristallisation d'un sel ayant pour composition $(C^2H^3O^3)^2Hg.HgCl^2$. Pour précipiter le chlore de ce sel double par le nitrate d'argent, il faut d'abord séparer le mercure par H^2S. La potasse en précipite l'oxyde de mercure, et l'ammoniaque, un sel basique.

Les cristaux de ce sel double sont prismatiques et incolores, ou jaunâtres lorsqu'ils sont en masse; ils sont solubles dans l'eau bouillante, un peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool faible.

L'éther décompose ce sel en produisant un précipité insoluble dans l'eau et renfermant du calomel. Une ébullition prolongée avec l'eau produit une décomposition analogue en donnant naissance à un mélange de chlorures et d'oxalates mercureux et mercuriques.

Si l'on chauffe le sel double à 140°, il se décompose en produisant du calomel, de l'acide glycolique et du *glycolide*, peut-être d'après l'équation :

$$2[(C^2H^3O^3)^2Hg.HgCl^2)] = 2Hg^2Cl^2 + CO^2 + CO + C^2H^4O^3 + \underbrace{2C^2H^2O^2}_{\text{Glycolide.}} + 2H^2O$$

Si l'on chauffe 1 moléc. d'acide chloracétique avec un peu plus de 1 moléc. HgO à 80°, sans eau, il se produit une légère déflagration. Il se forme une masse grise humide, renfermant du mercure métallique, du calomel et de l'oxalate de mercure, ainsi que de l'acide glycolique et de l'acide chloracétique.

Oxyde d'argent. — MM. Perkin et Duppa ont reconnu déjà que l'acide chloracétique se transforme en acide glycolique par l'action de Ag^2O. L'auteur a répété cette expérience pour voir si, par suite d'une action oxydante, il ne se produirait pas aussi de l'acide oxalique. Ce dernier se forme en effet, mais seulement en petite quantité.

Sulfhydrate de calcium. — De même que la chaux agit sur l'acide chloracétique en produisant de l'acide diglycolique, il était à prévoir que le sulfhydrate calcique donnerait naissance à l'acide *thiodiglycolique* (ou sulfacétique de Schulze) $\begin{matrix} CH^2 - COOH. \\ > S \\ CH^2 - COOH. \end{matrix}$

C'est en effet ce qui a lieu, et l'on peut ainsi préparer facilement ce dernier acide.

une molécule de toluidine à la dicrésyle-sulfurée en fournissant de l'isosulfocyanate paracrésylique et de la diphénylcrésyle-guanidine, combinaisons dont le caractère a été bien établi :

$$C\begin{cases}Az.C^6H^5\\Az.C^6H^5\end{cases}+CS\begin{cases}AzH.C^7H^7\\AzH.C^7H^7\end{cases}+HCl=C\begin{cases}S\\Az.C^7H^7\end{cases}+C=\begin{cases}AzH.C^6H^5\\AzC^7H^7.HCl\\AzH.C^6H^5\end{cases}$$

Action de la carbodiphénylimide sur la diphénylurée. — Ces deux corps réagissent l'un sur l'autre à 150°. Si l'on distille ensuite, il passe à 163° un corps présentant les caractères et les réactions du cyanate de phényle. Ainsi, traité par l'ammoniaque, il fournit de la *monophénylurée*, corps qui cristallise en larges aiguilles incolores, fusibles à 144° (ce point n'étant nulle part indiqué, l'auteur l'a vérifié sur le produit préparé par le cyanate de potassium et le chlorhydrate d'aniline). Le résidu de la distillation du cyanate de phényle renferme de l'α triphénylguanidine.

La présence d'acide chlorhydrique facilite beaucoup cette réaction, qui est tout à fait semblable à celle que produit la sulfocarbanilide. Pour faire l'opération en présence de HCl, on emploie le *chlorhydrate de carbodiphénylimide*. Ce sel s'obtient facilement par l'action d'un courant de HCl sur une solution de carbodiphénylimide dans la benzine ; la solution s'échauffe et, par le refroidissement, le chlorhydrate cristallise en agrégations prismatiques d'aiguilles brillantes.

Action de PCl^3 *sur la diphénylurée.* — Cette réaction est semblable à celle de l'iode sur la sulfocarbanilide : il y a soustraction de H^2O à la diphénylurée et formation de carbodiphénylimide. Seulement ce composé ne se rencontre pas parmi les produits de la réaction à cause de son action subséquente sur une autre molécule de diphénylurée, action qui donne naissance à du cyanate de phényle et à de la triphénylguanidine. Ce sont là en effet les produits qui ont été recueillis,

Action de H^2S *sur la cyananilide.* — La carbodiphénylimide présente de grandes analogies de réactions avec la cyananilide ou phénylcyanamide. Pour compléter ces analogies, l'auteur a soumis cette dernière, en solution benzinique, à l'action d'un courant de H^2S : il se dépose peu à peu des cristaux de monophényle-sulfurée, formée d'après l'équation :

$$Az\equiv C\text{-}Az\begin{cases}H\\C^6H^5\end{cases}+H^2S=CS\begin{cases}AzH^2\\AzH.C^6H^5.\end{cases}$$

On sait que dans les mêmes conditions la carbodiphénylimide fournit la diphényle-sulfurée ou sulfocarbanilide.

Préparation simple des urées disubstituées ; par M. W. WEITH (1).

Ce procédé est une modification de celui qui a servi à M. Baeyer à préparer la diphénylurée (urée et aniline), et repose sur l'emploi de la monophénylurée qui, traitée par l'aniline, fournit nettement de la diphénylurée et de l'ammoniaque. Cette monophénylurée se prépare facilement en dissolvant 1 molécule d'aniline dans 1 molécule HCl et traitant par une quantité équivalente de cyanate de potassium. La monophénylurée se précipite.

La monocrésylurée, qui s'obtient de même, étant chauffée avec de la paratoluidine, à 150-170°, se transforme en discrésylurée.

Sur les principes du baume de Tolu ; par M. E. BUSSE (2).

D'après M. Fremy, le baume de Tolu renferme, outre de la résine, de l'acide cinnamique et de la cinnaméine (benzoate et cinnamate de benzyle); M. Deville en a retiré de l'acide benzoïque et de la cinnaméine. Par contre, Kopp a nié la présence de l'acide benzoïque et Scharling celle de la cinnaméine. Enfin M. Carles n'y a rencontré en fait d'acides que l'acide cinnamique.

L'auteur a repris cette question et a traité le baume de Tolu de la même manière que M. Kraut a fait pour le baume du Pérou. D'après ses recherches, le baume de Tolu renferme les acides benzoïque et cinnamique ainsi que leurs éthers benzyliques.

Recherches sur le Cypressus pyramidalis ; par M. HARSTEN (3).

L'auteur a trouvé une substance amorphe dans les feuilles de *Cypressus* et une matière cristallisée dans les fruits mûrs.

Pour retirer le principe amorphe, on fait digérer les feuilles dans l'alcool, et l'on distille celui-ci jusqu'à ce que les matières résineuses soient précipitées ; on sépare alors celles-ci et l'on continue à distiller. Il se précipite une poudre jaunâtre qui est insoluble dans l'éther et qu'on débarrasse des matières rési-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 820.
(2) *Deutsche chemische Geeellschaft*, t. IX, p. 830.
(3) *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1514.

neuses en les lavant avec ce liquide. Cette substance est insoluble dans l'eau, l'acide acétique, l'éther ; soluble dans l'alcool, même faible. Sa solution précipite l'acétate de plomb.

Pour extraire la matière cristallisable des fruits, on fait macérer ceux-ci avec de l'alcool et l'on abandonne la teinture alcoolique à l'évaporation. La matière se dépose en prismes d'un vert émeraude faible, qui persiste après un traitement au noir animal. Ces cristaux sont fusibles et se volatilisent en répandant une odeur irritante. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Dépôt de cobalt sur les métaux ; par M. R. BOETTGER (1).

L'analogie que présente le cobalt avec le nickel et le fer faisait présumer qu'on pourrait le déposer par les mêmes procédés sur les autres métaux. En effet, on peut obtenir, en quelques minutes, avec deux éléments Bunsen, un dépôt brillant de cobalt sur le laiton ou le cuivre en faisant usage comme électrolyte d'une solution de chlorure double de cobalt et d'ammonium. Pour obtenir cette solution, on dissout 40 gr de cobalt et 20 gr de sel ammoniac dans 100cc d'eau distillée et l'on y ajoute 20cc d'ammoniaque ordinaire. Après quelqne de temps, le dépôt du cobalt est assez fort pour exercer une action sur l'aiguille aimantée.

Sur la nickelisation et la cobaltisation du fer et de l'acier ; par M. Fr. STOLBA (2).

On obtient une couche adhérente de nickel sur le fer ou l'acier, sans l'intervention de la pile, en plongeant les objets en fer dans une solution de chlorure de zinc et d'un sel de nickel ; on porte à l'ébullition et l'on met le métal en contact avec du zinc métallique. A la surface de contact du zinc et du fer, le dépôt de nickel

(1) *Chemische Centralblatt*, t. VII, p. 640.
(2) *Chemische Centralblatt*, t. IX, p. 701.

présente des taches qu'il faut ensuite faire disparaître par le polissage. Cet inconvénient peut être évité par la suppression totale du zinc métallique.

A une solution étendue (à 5 ou 10 °/₀) de chlorure de zinc pur, on ajoute du sulfate de nickel en quantité suffisante pour la colorer fortement en vert; on porte cette solution à l'ébullition et l'on y introduit les objets à nickeler, après les avoir convenablement décapés. (Il n'y a pas à se préoccuper de la formation du sulfate basique de zinc qui trouble la liqueur). On prolonge l'ébullition durant 30 minutes à une heure; le dépôt de nickel se fait ainsi peu à peu. Une ébullition prolongée n'a pas d'inconvénient, mais la couche de nickel n'en devient pas plus forte.

Le dépôt effectué, on lave les objets avec de l'eau tenant un peu de craie en suspension, puis on les sèche. Le dépôt, qui est très-mince, peut sans inconvénient être nettoyé avec de la craie.

Le chlorure de zinc employé doit être exempt de métaux précipitables par le fer, tels que le cuivre. Le bain qui a servi à nickeler des objets peut encore servir; il suffit de le filtrer pour séparer un peu d'oxyde de fer et d'y rajouter du sulfate de nickel.

On peut obtenir de même un dépôt métallique brillant de cobalt sur les objets polis, en fer ou en acier. Ce dépôt très-adhérent ne se distingue pas beaucoup par son aspect de l'acier lui-même si ce n'est par un éclat un peu rougeâtre.

Sur la fusion du nickel et du cobalt; par M. Cl. WINKLER (1).

L'auteur a pu couler 100 kilogrammes de chacun de ces métaux, par lingots de 2 à 5 kilogrammes. Les conditions nécessaires pour la réussite de l'opération sont 1° une température assez élevé; 2° l'emploi de creusets réfractaires; 3° l'absence du carbone et du silicium au contact du métal fondu; 4° la coulée du métal fondu à l'abri de l'oxygène de l'air. Cet oxygène étant absorbé et produisant un rochage pendant la solidification.

L'appareil employé est un fourneau rond, en matériaux réfractaires, muni d'une haute cheminée et dont la grille est remplacée par une plaque de fer percée de trous et recevant directement le vent d'une bonne soufflerie de 7 à 9 mètres cubes par minute. Le

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXII, p. 175.

creuset repose sur un fromage en argile réfractaire placé au centre de la plaque. On porte d'abord le fourneau au rouge à l'aide d'un feu de charbon de bois, on enlève ensuite celui-ci et les cendres et on le remplace par un mélange de 2 vol. de charbon de bois et 1 vol. coke; après 5 minutes on ajoute un nouveau mélange, à volumes égaux de charbon et de coke et on termine par du coke seul. Comme vase réfractaire, après beaucoup d'essais, l'auteur s'est arrêté à la disposition suivante : un creuset de porcelaine d'Elgersburg est introduit dans un creuset de Hesse et l'espace vide rempli avec de la magnésie ; le creuset de Hesse lui-même est contenu dans un creuset de graphite, brasqué avec de l'argile réfractaire ; le couvercle, pour ne pas entrer en fusion, doit avoir l'épaisseur d'une brique ordinaire; il est luté sur le creuset avec de la terre à porcelaine et du silicate de soude ; il faut pourtant ménager une petite ouverture entre le creuset et le couvercle afin de donner issue aux gaz et d'y pouvoir introduire un ciseau pour soulever le couvercle au moment de la coulée.

On commence par réduire dans un double creuset de l'oxyde de nickel ou de cobalt par de la fécule intimement mélangée. On obtient ainsi un métal pulvérulent noir, plus ou moins carburé. C'est ce métal, mélangé d'un peu d'oxyde pour brûler ce charbon combiné, qu'on introduit dans le creuset à fusion.

Après 20 minutes de chauffe, en opérant comme il a été dit plus haut, le métal (5 à 6 kil.) est en pleine fusion ; on enlève la partie antérieure du four, partie qui est mobile, on retire le combustible et quand le creuset, qui est fortement ramolli (celui de graphite disparaît complétement), a pris de la consistance, on l'enlève avec une pince, on soulève le couvercle et on coule le métal dans un moule de sable sec ou d'argile calcinée. Pour éviter l'action de l'air, on place à l'entrée du moule une forte mèche de coton imprégnée de pétrole ; celui-ci s'enflamme et produit une flamme réductrice qui protége le métal.

Sur l'emploi du nitrite de soude comme antichlore ; par M. C. LIEBER (1).

L'antichlore le plus usité est l'hyposulfite de soude, mais il offre l'inconvénient de donner naissance à du soufre qui, grâce

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXI, p. 250.

à sa division, est difficile à expulser complétement des fibres et s'oxyde avec une certaine facilité en donnant naissance à une petite quantité d'acide sulfurique, ce qui nuit à la solidité des tissus. On a bien cherché à remédier à cet inconvénient par l'emploi du sulfite de soude ; seulement cet agent est beaucoup moins actif, car il absorbe moins de chlore, ainsi que le montrent les chiffres ci-dessus qui indiquent la quantité de chlore que peut saturer un même poids d'hyposulfite, de sulfite et d'azotite, agent que recommande l'auteur.

100 p. d'hyposulfite de soude	absorbent	114	p.	4	de chlore.
100 de sulfite	»	»	28	1	»
100 d'azotite	»	»	103	0	»

L'azotite de soude, qui a presque la même capacité de saturation pour le chlore que l'hyposulfite a jusqu'à présent été négligé pour cet usage, parce qu'il ne se rencontrait pas dans le commerce. Grâce à divers autres usages de ce sel, cette objection est levée et rien n'empêche de l'employer comme antichlore.

Recherches sur le noir d'aniline; par **M. R. NIETZKI** (1).

L'auteur a déjà signalé la formation d'une matière colorante bleue par l'action de l'aniline sur le noir d'aniline (t. XXVI, p. 330). Pour préparer cette matière, on lave le noir d'aniline brut à l'alcool bouillant, on le traite par la soude faible pour mettre en liberté sa base, qu'on transforme ensuite en acétate. On sèche ce sel, on le mélange avec 8 à 10 fois son poids d'aniline et on chauffe à 150-160° ; l'opération dure 6 à 8 jours; elle peut être abrégée si l'on chauffe plus fort, mais il se forme alors des produits secondaires. Quant le produit est presque entièrement soluble dans l'alcool, on le verse dans l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout l'aniline en excès, ainsi que diverses impuretés, tandis que la matière bleue reste à l'état de chlorhydrate. On purifie le produit en mettant la base en liberté par la soude, la dissolvant dans l'éther et la précipitant par HCl.

La solution éthérée de la base pure est d'un beau rouge ; l'addition d'un acide en précipite le sel correspondant. Le chlorhydrate cristallise de sa solution alcoolique bouillante en petites aiguilles cuivrées. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1168.

l'éther. Les alcalis font passer au rouge cramoisi la solution alcoolique bleue. Le zinc décolore ces solutions, mais la couleur reparaît à l'air.

L'acide sulfurique concentré dissout ce corps avec une couleur bleue ; à chaud, il le transforme en sulfodérivé.

L'analyse des sels de cette base a conduit pour celle-ci à l'une des formules $C^{36}H^{33}Az^{5}$ ou $C^{36}H^{31}Az^{5}$. Le chlorhydrate est monacide, ainsi que les autres sels. L'iodhydrate est un peu moins soluble dans l'alcool que le chlorhydrate, auquel il ressemble. Le chloroplatinate est un précipité cristallin violet.

Le picrate $C^{36}H^{33}Az^{5}.C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{3}$ est un précipité cristallin, peu soluble dans l'alcool.

Nouvelle matière colorante, l'aurantia ; par **M. R. GNEHM** (1).

Cette matière, fabriquée par la Société berlinoise pour la fabrication des couleurs d'aniline, est une poudre rouge brique constituant le sel ammoniacal d'un acide fusible à 238°. L'examen de cette matière a montré son identité avec la diphénylamine (hexanitrodiphénylamine) découverte autrefois par l'auteur qui en avait fait monter la fabrication chez MM. Bindschedler et Busch, à Bâle, en 1874. Cette fabrication avait dû être abandonnée à cause des propriétés toxiques du produit qui occasionne sur la peau de vives irritations.

Dans une note additionnelle de M. Martius, ce chimiste fait remarquer que dans la fabrique de Berlin, l'inconvénient signalé par M. Gnehm ne s'est jamais manifesté. Il attribue les effets nuisibles signalés par ce dernier soit à des impuretés, soit à un procédé différent de fabrication.

Revue des Brevets français.

110108. — *Procédé de préparation des acides sulfoconjugués.* — Ch. Girard, 20, rue des Écoles, 30 octobre. (*Voir* tome XXV, page 333.)

110126. — *Perfectionnements dans les procédés de cémenta-*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1245.

tion du cuivre. — Société anonyme du cuivre français, repr. par Sautter, 6, rue de l'Oratoire ; 30 octobre.

La cémentation est effectuée dans des conditions où le liquide s'échauffe graduellement et est tenu en mouvement par un appareil Giffard, de façon à circuler de haut en bas, apportant ainsi toutes ses parties successivement en présence du fer destiné à en précipiter le cuivre.

110129.—*Moyens de conserver la viande fraîche, et appareils y affectés.* — Von Sawiczewsky et Achselstetter, repr. par Desnos, 13, boulevard Saint-Martin ; 30 octobre.

La viande bien nettoyée, et ramollie dans l'eau contenant un peu de bicarbonate de soude, est placée dans des récipients où l'on fait le vide, puis aspergée d'une solution alcoolique de salicine.

110147. — *Procédé de raffinage du sel.* — Gutton, à Nancy ; 12 novembre 1875.

Ce procédé comporte différentes modifications à l'appareillage du procédé ordinaire.

110165. — *Ensemble d'appareils destinés à rendre plus économique la fabrication du chlore.* — Armengaud aîné, 45, rue Saint-Sébastien ; 4 novembre (1).

110116. — *Procédé de fabrication du gélatine pour apprêts.* — Blieck, repr. par L. Blanc et Pagès, 2, rue Ste-Appoline ; 2 novembre.

Cet apprêt est de la fécule incomplétement transformée en dextrine ; on délaye la fécule dans une solution de chlorure de calcium additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, faisant chauffer, neutralisant l'acide par une base et moulant finalement l'empois produit.

110176. — *Perfectionnements dans les appareils destinés à la fabrication des sulfates de soude et de potasse.* — Hargreaves et Robinson, repr. par Lecanu, 14, rue Gaillon ; 30 octobre.

Ces perfectionnements se rapportent à l'élévation et au transport, au chargement et au déchargement des produits.

110177. — *Procédé d'oxydation de l'anthracène et amélioration de la matière colorante qu'on en tire.* — Heinzerling et

(1) L'absence momentanée de ce brevet et de plusieurs autres des bureaux du ministère nous oblige à n'en donner que l'énoncé. (*Note de la rédaction.*)

Mac-Govan, repr. par Thirion, 95, boulevard Beaumarchais ; 2 novembre.

110180. — *Four à gaz destiné à la cuisson du plâtre et de la chaux.* — Le Bel et Moysan, repr. par Bonneville, 18, rue de la Chaussée-d'Antin ; 4 novembre.

La calcination du plâtre s'effectue dans un four tronc-conique, dont le grand diamètre forme la base. Le gaz est fourni par des gazogènes dits à gradins ou par toute autre source; il arrive par une galerie inférieure aboutissant à un brûleur spécial, placé au centre du four, à forme ogivale et percé d'ouvertures obliques. Le four est chargé par le gueulard, et pour l'empêcher d'obstruer le brûleur on le débarrasse de sa poussière à l'aide de trémies.

Pour la cuisson de la chaux, qui exige une température beaucoup plus élevée, le brûleur central est complété par un brûleur latéral.

110196. — *Procédé et appareil de fabrication de divers produits chimiques et toutes leurs applications.*—Vermersch (dame), repr. par Faucheux, 9, rue Servandoni ; 3 novembre.

L'appareil est construit pour résister à 10 atmosphères ; il est muni d'un agitateur et d'un tuyau amenant le vapeur d'eau. Pour la fabrication du salpêtre par exemple, on introduit dans l'appareil 131 kilogrammes de nitrate de soude et 115 kilogrammes de chlorure de potassium, avec 1 hectolitre d'eau ; on fait arriver la vapeur sous une pression de 5 à 6 atmosphères, puis on décante dans un bac et on effectue la séparation des sels.

110206. — *Produit explosif destiné à l'exploitation des mines, carrières, etc., dit l'hérakline.* — Dieckerhoff, repr. par De Lambert, 81, avenue de la Grande-Armée ; 4 novembre.

On fait dissoudre 500 grammes d'acide picrique et 500 grammes de nitrate de potasse dans 36 litres d'eau bouillante ; on fait absorber la solution par 15 kilogrammes de sciure de bois ; on sèche et on mélange avec du nitrate de potasse, du nitrate de soude et du soufre.

110227. — *Perfectionnements dans la fabrication du bicarbonate et du carbonate de soude, par l'emploi de l'ammoniaque, ainsi que dans les appareils y relatifs.* — Verzyl, repr. par Richard, à Charleville (Ardennes) ; 19 novembre.

Ce perfectionnement repose sur l'emploi de l'acide carbonique arrivant sous pression dans une solution de chlorure de sodium

et d'ammoniaque. L'appareil se compose d'un couple de cylindres verticaux munis d'un arbre à palettes pour agiter la masse; chaque cylindre mesure $3^m,50$ de haut et $1^m,6$ de diamètre. L'acide carbonique arrive sous pression par un tuyau percé de trous, passant à la base de l'un des cylindres ; l'excès de gaz se dégage à la partie supérieure par un tuyau qui le conduit dans le second cylindre. Quand l'opération est terminée dans le premier cylindre, on le vide pour le remplir par une nouvelle solution, et le second cylindre devient l'appareil principal. Chaque cylindre est muni d'un tuyau de décharge, ce qui permet de faire des prises d'essai. Un manomètre indique la pression.

110228. — *Cornue tubulaire propre à la décomposition des hydrocarbures.* — VIOCHE fils, à Langres (Haute-Marne) ; 17 novembre.

110240. — *Mode d'empotage des extraits pharmaceutiques médicamenteux.* — HUGOT et PERRET, 19, rue Vieille-du-Temple; 9 novembre.

Les auteurs emploient des tubes d'étain semblables à ceux qui servent pour les couleurs. Cet emploi assure la bonne conservation des extraits en les empêchant de se dessécher et d'être altérés par le contact de l'air.

110272. — *Procédé chimique permettant de fabriquer concurremment du chlorate de baryte, du chlorate de soude ou du chlorate d'ammoniaque et de l'alun.* — ÉTARD, 36, rue des Écoles.

On dissout à chaud, dans une quantité d'eau aussi petite que possible, des quantités équivalentes de sulfate d'alumine, de sulfate de zinc et de chlorate de potasse. Il se forme ainsi de l'alun, peu soluble, qui cristallise par le refroidissement, et du chlorate de zinc déliquescent, qu'on pourra transformer ensuite en sel de baryte ou de soude.

110294. — *Perfectionnements dans le traitement et la purification du sucre et des matières saccharines, ainsi que dans les appareils employés à cet effet.* — WEINRICH, repr. par Thirion, 95, boulevard Beaumarchais ; 10 novembre.

ERRATA.

Page 53, ligne 27 ; au lieu de $Va^2.SO^4.2SO^3$, lire $Va^2O^4.2SO^3$.

Clichy.—Imprimerie PAUL DUPONT, rue du Bac-d'Asnières (1830, 9-7.)

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 2 FÉVRIER 1877.

Présidence de M. Debray.

M. MACTEAR, chimiste et associé de la maison Tennant, à Glascow (Ecosse), est nommé membre non résidant.

M. DELACHANAL présente, de la part de M. VINCENT, le résumé d'un travail sur la calcination en vase clos des vinasses de mélasses de betteraves.

M. LE PRÉSIDENT présente, au nom de M. COTTON, une note sur les vins fuchsinés.

M. FORDOS présente quelques observations à l'appui de cette note et confirme la présence de la fuchsine dans le dépôt formé dans les vins fuchsinés.

M. TERREIL indique un procédé pour reconnaître la fuchsine dans les vins à l'aide d'un os sur lequel on met une goutte de vin; cet os se colore en violet lorsqu'il y a de la fuchsine.

M. DEBRAY présente à la Société chimique un livre de M. RONNA intitulé *Rothamsted*. C'est un résumé très-complet et très-clair des travaux que MM. Lawes et Gilbert ont exécutés dans cette célèbre station agricole depuis plus de 30 années. Ces travaux ont eu sur les progrès de l'agriculture une influence considérable, et ils ont valu à leurs auteurs, de la part de leurs compatriotes, un témoignage d'estime qui mérite d'être rapporté. En 1854, les agriculteurs du comté de Herts, pénétrés de reconnaissance pour les avantages qu'ils avaient retirés des recherches de MM. Lawes et Gilbert, prenaient l'initiative d'une souscription publique, à l'effet de construire un laboratoire modèle dans le parc de Rothamsted, pour remplacer l'ancien, devenu insuffisant.

Parmi les autres titres de M. Lawes à la reconnaissance des savants, M. Debray rappelle sa création de l'industrie des super-

phosphates, si importante aujourd'hui sur tout le continent, et la dotation princière qu'il a faite à son laboratoire (2,500,000 francs), pour subvenir aux dépenses nécessaires à la poursuite des recherches qui ont occupé toute sa vie.

M. le Président fait voir à la Société les produits du traitement des métaux du platine, et complète ses observations sur l'obtention des métaux purs de cette série, dont il avait parlé dans la précédente séance.

M. Debray chauffe au rouge de l'osmium pour répandre l'odeur de l'acide osmique, qui se produit par l'oxydation du métal à l'air.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Sur les réactions produites par la triméthylamine aqueuse sur les dissolutions métalliques ; par **M. Camille VINCENT, Ingénieur** des Arts et Manufactures.

La dissolution aqueuse de triméthylamine est un réactif précieux qu'il est désormais facile de se procurer en abondance dans l'industrie. J'ai démontré en effet qu'on peut obtenir la triméthylamine en grande quantité par la calcination en vase clos des vinasses, résidu de la distillation des mélasses de betteraves, et que sa séparation d'avec l'ammoniaque, qui se produit en même temps, est facile et complète.

La triméthylamine se comportant avec les dissolutions métalliques d'une manière généralement différente de celle de l'ammoniaque, j'ai cru devoir en résumer les réactions.

Sels de magnésium. — Donnent, lorsque la dissolution est neutre, un précipité blanc d'hydrate de magnésie insoluble dans un excès de réactif. Lorsque la liqueur est assez acide pour former une quantité suffisante de sel de triméthylamine, on n'obtient pas de précipité; l'addition d'une dissolution de phosphate de soude donne alors naissance à un précipité blanc amorphe, qui devient peu à peu cristallin.

Sels de glucinium. — Précipité blanc insoluble dans un excès le réactif.

Sels d'aluminium. — Précipité gélatineux d'alumine, soluble dans un excès de réactif.

Sels de zirconium. — Précipité blanc insoluble dans un excès le réactif.

Cérium. — *Sels de protoxyde.* — Précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Sels céroso-cériques. — Précipité blanc rosé, insoluble dans un excès de triméthylamine.

Fer. — *Sels de protoxyde.* — Précipité blanc sale insoluble dans un excès de réactif.

Sels de sesquioxyde. — Précipité brun de sesquioxyde hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

Chrome. — Sels de sesquioxyde. — 1° Modification verte. — Précipité gris insoluble dans un excès.

2° Modification violette. — Précipité vert bleuâtre insoluble également dans un excès.

Manganèse. — Sels de protoxyde. — Précipité blanc de protoxyde, se colorant promptement à l'air. Lorsque la liqueur est acide, ou lorsqu'on y ajoute un sel de triméthylamine, même en grand excès, il y a également un précipité insoluble dans un excès de réactif.

Cobalt. — Précipité bleu gris, insoluble dans un excès de réactif.

Nickel. — Précipité vert pomme, insoluble dans un excès de réactif.

Uranium. — Sels de sesquioxyde. — Précipité jaune, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité blanc insoluble dans un excès d'alcali.

Cadmium. — Précipité blanc insoluble dans un excès.

Etain. — *Sels de protoxyde.* — Précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Sels de bioxyde. — Précipité blanc soluble dans la triméthylamine.

Antimoine. — Sels de Sb^2O^3. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Sels de Sb^2O^5. — Précipité blanc, soluble dans un grand excès de réactif.

Bismuth. — Précipité blanc insoluble dans un excès.

Plomb. —L'acétate neutre de plomb n'est pas précipité par la triméthylamine; mais les autres sels solubles de plomb donnent un précipité blanc insoluble dans un excès.

Cuivre. — *Sel de protoxyde de cuivre.* —Précipité bleu clair, insoluble dans un excès d'alcali.

Mercure. — *Sels de* Hg^2O. — Précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

Sels de HgO et HgCl. — Précipité jaune insoluble dans un excès, mais devenant jaune très-pâle.

Argent. — Précipité gris foncé, soluble dans un grand excès de réactif.

Le chlorure d'argent est complétement insoluble dans la triméthylamine.

Palladium. — Précipité brun soluble dans un excès de réactif.

Or. — Le perchlorure d'or donne un précipité jaune clair soluble dans un excès de réactif.

Platine. — Le bichlorure de platine donne un précipité jaune de chlorure double, soluble dans un grand excès d'eau, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude, et cristallisant par le refroidissement de la liqueur.

On voit, d'après l'ensemble de ces réactions, que la triméthylamine devra prendre place parmi les réactifs des laboratoires, et recevoir également d'utiles applications industrielles.

Note sur la présence normale du cuivre dans le sang des animaux sauvages herbivores; par M. S. CLOËZ.

La présence du cuivre dans le sang de l'homme et des animaux domestiques a été constatée déjà par divers chimistes; mais on a en général considéré avec quelque apparence de raison le fait comme accidentel et pouvant être attribué le plus souvent aux ustensiles employés dans la préparation des aliments.

Ayant eu l'occasion de soumettre à l'analyse le résidu de l'incinération du sang d'un chevreuil mâle, tué dans les propriétés de M. Chatin, aux Essarts, le 10 février 1870, j'avais trouvé une quantité appréciable de cuivre dans la partie de la cendre insoluble dans l'eau; mais, comme mon analyse n'avait pas spécialement pour objet la recherche de ce métal, je n'avais pas pris le

précautions nécessaires pour éloigner les causes d'erreur qui ont pu entacher les résultats de cette première observation.

J'ai eu la chance ces jours derniers de pouvoir répéter l'expérience en évitant soigneusement toutes les causes de l'introduction accidentelle du cuivre dans les produits traités, ou dans les réactifs employés.

L'opération a été faite avec le sang d'un chevreuil, tué encore aux Essarts, le 4 février dernier. Le liquide sanguin contenu dans le cœur a été recueilli en ma présence, quelques instants après la mort de l'animal, dans une cuvette en porcelaine, et rapporté à Paris dans un flacon bouché. Son poids s'élevait à 530 grammes.

Dès le lendemain, et sans avoir séparé le plasma des globules, j'ai soumis le tout à l'évaporation dans une capsule en platine, jusqu'à dessiccation complète. Le produit pesé a été incinéré à la flamme du gaz, dans la même capsule, en la chauffant modérément par-dessous, de manière à éviter la volatilisation des chlorures alcalins. Le résidu a été ensuite traité par l'eau chaude, pour lui enlever les sels solubles; quant à la partie insoluble recueillie sur le filtre, elle a été reprise par l'acide chlorhydrique pur, qui a dissous le tout; le liquide, débarrassé par évaporation de l'excès d'acide, a laissé un résidu jaunâtre contenant le fer des globules du sang, une quantité notable de phosphates terreux, et de plus le cuivre cherché dans le produit incinéré.

En reprenant ce résidu par l'eau acidulée et ajoutant à la solution un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, il s'est formé un précipité noir volumineux de sulfures métalliques, qui a été recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique; ce précipité a été ensuite traité par l'acide chlorhydrique faible, pour dissoudre le sulfure de fer; quant au sulfure de cuivre insoluble dans l'eau acidulée, on l'a recueilli à part et débarrassé par le lavage des dernières traces du sel de fer soluble; après l'avoir enlevé du filtre et desséché, il a été traité par l'eau régale et transformé ainsi en sulfate de cuivre, dont la solution, précipitée par la potasse, a donné de l'oxyde de cuivre pur qui a pu être réuni sur un petit filtre et pesé après calcination.

Le poids de l'oxyde calciné a été trouvé égal à 3 milligrammes pour les 530 grammes de sang employés. C'est un peu plus de 5 milligrammes $^1/_2$ par kilogramme de sang. Cette quantité n'est pas très-forte, mais elle ne doit pas être négligée; il faudrait nécessairement en tenir compte en médecine légale, dans

les cas supposés d'empoisonnement par les sels de cuivre.

Quelle est l'origine du cuivre trouvé dans le sang de chevreuil? On peut *à priori* l'attribuer à deux causes distinctes : ou bien elle est due aux végétaux mangés par l'animal, ou bien elle se trouve dans l'eau qu'il boit. Il serait intéressant de rechercher laquelle de ces deux sources est la vraie, dans le cas où elles n'interviendraient pas toutes les deux. Quoi qu'il en soit sous ce rapport, il faut admettre aujourd'hui comme un fait constant la présence du cuivre dans le sang d'animaux vivant librement au milieu des bois, loin des établissements industriels où l'on manipule des préparations cuivriques.

Mes expériences ne me permettent pas de décider si le cuivre trouvé dans le sang est propre au *plasma* ou *aux globules*; des recherches ultérieures, faites sur du sang d'animaux domestiques, facile à se procurer, pourront résoudre cette question intéressante au point de vue physiologique.

Note sur l'action des sulfocyanates alcalins sur les chlorhydrates des alcalis de la série grasse; par M. P. DE CLERMONT.

On a fait voir précédemment (1) que les chlorhydrates des différents alcaloïdes de la série aromatique, en faisant la double décomposition avec le sulfocyanate d'ammonium ou de potassium en présence de l'eau à 100°, donnent naissance à des sulfo-urées. Il y a là un passage du sulfocyanate à son isomère, la sulfo-urée correspondante. On a essayé de réaliser la même transformation avec les alcalis de la série grasse. A cet effet, on a fait bouillir du chlorhydrate d'éthylamine avec du sulfocyanate de potassium en solution aqueuse, on a évaporé à siccité, chauffé à 100° pendant quelque temps et on a repris par de l'eau. En opérant ainsi on a obtenu du chlorure de potassium et du sulfocyanate d'éthylamine cristallisé, très-déliquescent et donnant la coloration pourpre avec le sesquioxyde de fer ; mais jamais on n'a réussi à transformer ce sulfocyanate en son isomère l'éthylsulfo-urée. En chauffant à 150° en tube scellé on n'a pas obtenu un résultat plus favorable. Avec l'amylamine, on n'obtient égale-

(1) Ph. de Clermont, Sur la sulfophénylurée (*Bull. de la Société chimique*, t. XXV, nouvelle série, p. 242), et Ph. de Clermont et E. Wehrlin : Sur deux nouvelles sulfo-urées de la série aromatique (*Ibidem*, t. XXVI, p. 125).

nent que le sulfocyanate correspondant; en portant même la empérature à 150° en tube scellé, on ne peut transformer le sulfocyanate en sulfo-urée. Il semble donc que cette transformation i simple dans la série aromatique, soit impossible dans la série rasse.

On sait que de l'acide sulfocyanique ajouté à de l'aniline ne lonne que du sulfocyanate de phénylamine et point de sulfoirée. Même en chauffant à 190°, en vase clos, une solution aqueuse e sulfocyanate d'aniline, il n'y a pas de transformation moléculire. La présence du chlorure d'ammonium n'a aucune action, insi qu'on l'a constaté en chauffant un pareil mélange à 180° et de plus basses températures; il est donc bien certain que ce 'est pas la présence du chlorure d'ammonium ou du chlorure e potassium qui détermine la transformation du sulfocyanate en ulfo-urée, mais que c'est la double décomposition entre le sulfoyanate et le chlorhydrate d'aniline qui occasionne le changenent moléculaire donnant naissance à la sulfo-urée.

Extraction rapide de la caféine; par MM. Paul CAZENEUVE et O. CAILLOL.

Pour préparer la caféine, on a recours généralement au thé, ui contient cet alcaloïde en proportions plus considérables que e café.

Le procédé préconisé jusqu'à ce jour consiste à épuiser le thé ar des infusions aqueuses successives, à traiter ces infusions ar le sous-acétate de plomb, puis par un peu d'ammoniaque. On iltre, on fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulure, on filtre encore, on fait évaporer et cristalliser. On fait recristalliser plusieurs fois avec intervention de noir animal.

Nous avons remplacé ce procédé par l'action directe de la haux sur le thé, méthode générale qui a déjà donné à l'un de ous d'excellents résultats (1).

Nous versons sur du thé noir 4 fois son poids d'eau bouillante. Dès que les feuilles sont ramollies, nous ajoutons son poids de haux récemment éteinte. Nous mélangeons et faisons sécher u bain-marie. Nous tassons le mélange dans l'allonge à déplaement de notre digesto-distillateur, et nous épuisons par le

(1) Paul Cazeneuve, *Extraction des alcaloïdes;* chez Delahaye, 1875.

chloroforme. Nous distillons le chloroforme à siccité. Il nous reste comme résidu un mélange de caféine et de matière résineuse chlorophyllienne. Il suffit de reprendre ce résidu par l'eau bouillante, de jeter la solution sur un filtre mouillé, et d'évaporer avec précaution au bain-marie, *pour avoir d'emblée une cristallisation superbe de caféine blanche et soyeuse.*

Dosage du chrome par les liqueurs titrées; par MM. Ferd. JEAN et H. PELLET.

Par l'emploi d'eau de baryte et d'acide sulfurique titré, on peut déterminer facilement et rapidement l'acide chromique des chromates, bichromates, chromates insolubles, et titrer également le fer chromé.

Théorie du procédé.—Si à une solution neutre d'un chromatre alcalin on ajoute de l'eau de baryte, il se forme :

1° Du chromate de baryte insoluble, l'alcali primitivement combiné à l'acide chromique devient libre ;

2° En précipitant l'excès de baryte par de l'acide carbonique, faisant bouillir, pour insolubiliser le carbonate de baryte, et filtrant, la liqueur contient, à l'état de carbonate, tout l'alcali qui était combiné à l'acide chromique ;

3° De la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer l'alcali mis en liberté par la baryte on peut déduire l'acide chromique correspondant.

Pratique du procédé. — La théorie que nous venons d'indiquer est applicable au dosage du chrome dans un grand nombre de cas. Les solutions sur lesquelles on veut opérer doivent être exemptes d'acides précipitant par la baryte ou de sels dont la base donne, avec l'acide carbonique, un précipité. Nous prendrons comme exemple le titrage d'un fer chromé.

Le minerai est réduit en poudre et porphyrisé, puis séché. On projette 1 gramme de la matière dans une capsule d'argent contenant 12 à 15 grammes de soude pure fondue. On chauffe au rouge pendant 15 à 20 minutes. Lorsque le minerai a été suffisamment pulvérisé, l'attaque est complète dès la première opération. On traite par l'eau, qui laisse un résidu composé spécialement d'oxyde de fer.

Si l'attaque du minerai n'était pas complète, on dissoudrait la

partie insoluble à l'aide de l'acide chlorhydrique, pour séparer l'oxyde de fer du fer chromé non attaqué, et l'on opèrerait une seconde fusion du résidu avec 2 ou 3 grammes de soude pure.

Toutes les eaux contenant le chromate alcalin sont réunies et évaporées de manière à former un volume de 400^{cc}. On neutralise, en grande partie, le liquide avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et pur, on laisse une légère alcalinité, ce qu'on reconnaît à la couleur jaune citron que possède la liqueur, on complète alors le volume de 500^{cc} et l'on filtre s'il y a lieu.

Prendre 250^{cc} du liquide filtré et saturer alors exactement par de l'acide chlorhydrique étendu (50 à 60^{gr} par litre). Pour arriver facilement à ce point de neutralisation, on peut opérer suivant une des méthodes ci-après :

1° Mettre dans les 250^{cc} quelques gouttes de tournesol et saturer à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique dilué ;

2° On peut aussi verser l'acide jusqu'à ce qu'une goutte du liquide essayé sur un papier de tournesol ou de curcuma, indique la neutralité exacte.

A la liqueur neutre, on ajoute 50^{cc} d'une solution de baryte pure, puis de l'eau de seltz ; on fait bouillir 1/4 d'heure pour chasser l'excès d'acide carbonique. Lorsque la solution est refroidie, on y ajoute de l'eau, de façon à former un volume de 500^{cc}, puis l'on filtre, et sur 200^{cc} du liquide clair on titre le carbonate alcalin à l'aide de l'acide sulfurique titré.

L'acide sulfurique peut avoir un titre quelconque ; cependant pour faciliter les calculs nous avons fait usage des liqueurs suivantes :

1° Solution acide contenant 12^{gr},58 de SO^3HO par litre.

100^{cc} de cet acide correspondent à 0^{gr},25 de CrO^3KO.

Si nous supposons que, dans l'exemple ci-dessus, on ait employé 11^{cc},8 d'acide titré, on aurait le calcul suivant :

a) 10^{cc} SO^3HO titrée = 0^{gr},25 CrO^3KO.
11.0..... x = 0.295 CrO^3KO.

b) Si 250^{cc} liquide alcalin = 0,295 CrO^3KO
550^{cc}..... = x = 0,590 CrO^3KO.

c) Si 250^{cc} de la liqueur chromatée = 0,590 CrO^3KO
500^{cc} (ou 1 gramme du minerai) = 1,18

100 grammes de minerai essayé fourniront donc 118 °/₀ de chromate de potasse.

Nous ferons remarquer que la concentration de l'acide qu nous venons d'indiquer est telle que le nombre de centimètre cubes de solution acide employée donne tout de suite la propor tion de chromate de potasse.

2° Solution acide contenant 16 °/₀ d'acide sulfurique.

L'acide préparé dans cette proportion est tel que le nombr de centimètres cubes d'acide employé, pour les volumes qu nous avons indiqués, correspond à la proportion de sesquioxyd de chrome contenu dans 100 p. de minerai; mais, comme la sensi bilité du procédé pourrait être diminuée par l'emploi d'un aci trop concentré, nous préférons le préparer à raison de 8 gram mes par litre.

En opérant dans les conditions ci-dessus mentionnées, le chi fre trouvé sur la burette divisé par 2 donne le poids pour ce du sesquioxyde de chrome contenu dans la matière normale.

Pour simplifier les calculs, nous employons deux coeff cients :

Sesquioxyde de chrome × 2,545 = chromate de potasse.
Chromate de potasse × 0,3928 = sesquioxyde de chrome.

Remarques. — 1° Le volume de chromate de baryte et de car bonate de baryte est très-faible, nous nous sommes assuré qu'il n'y avait pas lieu d'en tenir compte ;

2° La soude et l'acide chlorhydrique doivent être exempt d'acide sulfurique, d'acide phosphorique et de sels de chaux ;

3° L'addition de l'acide sulfurique ne doit produire aucun lou che ; si cela avait lieu, l'essai serait à recommencer, car l'ébulli tion n'aurait pas été assez prolongée pour rendre insolubl tout le carbonate de baryte ;

4° La baryte pouvant contenir une certaine quantité d'alcalis on doit s'assurer de la pureté de cette base avant d'en faire usag et, au besoin, établir la correction à faire pour un certain volum d'eau de baryte.

Les essais que nous avons faits pour étudier ce procédé d titrage du chrome nous ont donné de bons résultats ; sur 39,2 de chrome à l'état de sesquioxyde, nous en avons retrouv 38,89 et sur 0,346 de bi-chromate de potasse : 0gr,343.

Ce procédé est applicable à l'essai des chromates insolubles lorsqu'ils sont décomposables par la fusion avec les carbonate alcalins. Le chromate de plomb n'étant pas nettement décom-

posé en carbonate de plomb et en chromate alcalin, et la liqueur alcaline tenant toujours du plomb en solution, notre procédé ne convient pas pour l'essai de ce sel.

Analyse par les liqueurs titrées d'un mélange de sulfates alcalins et de sulfates alcalino-terreux ; par **MM. Ferd. JEAN et H. PELLET.**

Soit un mélange formé de sulfates de potasse, de soude, de chaux, de magnésie et de chlorures, nitrates alcalins et alcalino-terreux, dans lequel il faut déterminer l'acide sulfurique combiné aux alcalis et les sulfates de chaux et de magnésie. Ces déterminations peuvent s'obtenir facilement et exactement par l'emploi de deux liqueurs titrées : l'une d'acide sulfurique, l'autre de carbonate de soude, en opérant de la manière suivante :

1° *Titrage de l'acide sulfurique combiné aux alcalis.* —La matière étant dissoute dans l'eau (ou dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, si cela est nécessaire) est neutralisée exactement par de la potasse ou de la soude en solution diluée.

A un volume de la liqueur à analyser, on ajoute un léger excès d'eau de baryte, puis de l'eau de seltz, et l'on fait bouillir pour chasser complétement l'excès d'acide carbonique et insolubiliser tout le carbonate de baryte : on filtre et l'on verse dans la liqueur claire, colorée par quelques gouttes de teinture de tournesol, de l'acide sulfurique titré, jusqu'à neutralisation. La quantité d'acide sulfurique employée pour saturer l'alcali est exactement la même que celle qui était primitivement combinée aux alcalis potasse et soude.

2° *Titrage du sulfate de chaux.* — Un volume de la solution saline est additionné d'alcool ; le sulfate de chaux précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau alcoolisée, puis introduit dans un verre de Bohême, ou dans une capsule, avec un volume connu d'une solution titrée de carbonate de soude. On porte à l'ébullition, puis on sépare par filtration le carbonate de chaux provenant de la décomposition du sulfate. Dans la liqueur filtrée, on titre le carbonate de soude restant, et l'on a par différence la quantité de ce sel passé à l'état de sulfate de soude, que l'on calcule en sulfate de chaux.

3° *Titrage du sulfate de magnésie.* — La solution à analyser est traitée à l'ébullition par un volume connu d'une liqueur titrée

Voici les résultats fournis par cette méthode :

	Poids de SeO^2.	Se trouvé.	100 p. SeO^2 contiennent.	Poids atomique du sélénium.
I.	11,1760	7,9573	71,199	79,10
II.	11,2453	8,0053	71,185	79,06
III.	24,4729	17,4232	71,193	79,08
IV.	20,8444	14,8383	71,187	79,06
V.	31,6913	22,5600	71,191	79,08

La moyenne de ces nombres conduit au poids atomique du sélénium : 79,08.

Sur l'atomicité des métaux des terres rares ; par M. L.-F. NILSON.

M. Nilson a publié une série d'articles sur l'atomicité des métaux rares (1). Dans le premier, il donne un résumé de ses recherches sur les sélénites, dont nous avons déjà donné un résumé (2). La composition des sélénites de glucinium offre la plus grande analogie avec celle des sélénites des métaux du groupe du magnésium. Les sélénites de Ce, La, Di, Er et Y présentent une composition analogue à celle des sélénites Fe^2, Al^2, Cr^2 et In^2. Les sélénites de thorium sont sans analogie. De ces faits, M. Nilson conclut que le glucinium est, avec la plus grande probabilité, un élément diatomique, et que les métaux Ce, La, Di, Er et Y sont, comme l'aluminium, des éléments tétratomiques, qui entrent dans les combinaisons par atomes doubles hexatomiques.

Il a étendu ses recherches aux chloroplatinates et chloroplatinites des métaux Fe^2, Cr^2, In^2, etc., pour établir de nouvelles analogies. Tous les chloroplatinates des métaux mono- et diatomiques contiennent deux fois plus de chlore dans le $PtCl^4$ que dans les chlorures RCl ou RCl^2. Le chloroplatinate de glucinium, qui est, d'après les analyses de MM. Marignac, Thomsen et Welkow, composé suivant la formule $GlCl^2, PtCl^4 + 8H^2O$, suit cette règle. Autrement se comportent les chloroplatinates de Al, Ce, Er, Di et La, dans lesquels le chlore des deux chlorures $PtCl^4$ et Al^2Cl^6, etc., offre le rapport 3 : 4, comme le prouvent

(1) *Deutsche chemische Gesellsch.*, t. VIII, p. 655, et t. IX, p. 1056 et 1142.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 260, 353 et 494.

les recherches de MM. Welkow, Cleve et Jolin. M. Nilson a examiné les chloroplatinates de $(Fe^2)^{VI}$ et de $(Cr^2)^{VI}$, qui sont composés de même :

$$Fe^2Cl^6,2PtCl^4+21H^2O$$
$$Cr^2Cl^6,2PtCl^4+21H^2O$$

Le sels analogues sont :

$Al^2Cl^6,2PtCl^4+30H^2O$ (Welkow)
$Di^2Cl^6,2PtCl^4+21H^2O$ (Cleve)
$Er^2Cl^6,2PtCl^4+21H^2O$ (Cleve)
$Ce^2Cl^6,2PtCl^4+27H^2O$ (Jolin)
$La^2Cl^6,2PtCl^4+27H^2O$ (Cleve)

Le chloroplatinate de thorium a, d'après M. Cleve, pour formule : $ThCl^4,PtCl^4+12H^2O$. M. Nilson a analysé le chloroplatinate d'étain, qui a une composition exactement analogue, $SnCl^4,PtCl^4+12H^2O$.

Ces recherches confirment la théorie de l'auteur sur l'atomicité de Ce, La, Di, Er et Y et la tétratomicité du thorium.

M. Nilson a aussi examiné les chloroplatinites de la plupart des métaux. Ces sels doubles des métaux mono- et diatomiques contiennent la même quantité de chlore dans les chlorures composants. C'est aussi le cas pour les chloroplatinites de Y, La et Di. Les sels d'aluminium et d'erbium ont pour composition :

$$Al^2Cl^6,2PtCl^2+21H^2O$$
$$Er^2Cl^6,2PtCl^2+27H^2O$$

et ils sont en conséquence analogues.

La théorie de M. Nilson sur la tétratomicité de Ce, La, Di, Y, Er, ou l'hexatomicité de Ce^2, La^2, Di^2, Y^2, Er^2 est appuyée par quelques autres faits. Ainsi, M. Cleve a décrit un chloraurate de didyme ayant pour composition $Di^2Cl^6,3AuCl^3+20H^2O$ et la quantité d'eau de cristallisation dans les acétates de La et Ce s'accorde avec la formule $(C^2H^3O^2)^6La^2+3H^2O$. Cette théorie sur l'atomicité ne change ni les poids atomiques desdits métaux, établis par M. Cleve, ni les formules ; il n'y a d'exception que pour les combinaisons avec des radicaux monoatomiques. Il faut écrire notamment La^2Cl^6 au lieu de $LaCl^3$, etc.

Sur quelques chloroplatinates ; par M. L.-F. NILSON (1).

Les chloroplatinates des radicaux mono- et diatomiques ont, sans exception, pour formule :

$$R''(\text{ou } R'^2)Cl^2,PtCl^4.$$

Les sels des radicaux $(R^2)^{vi}=(Al^2,Ce^2,La^2,Di^2,Er^2)$ ont pour composition :

$$R^2Cl^6,2PtCl^4+nH^2O.$$

Seul, le sel d'yttrium, pour lequel M. Cleve a établi la formule :

$$2Y^2Cl^6,5PtCl^4+51H^2O$$

fait exception.

Le chloroplatinate de thorium renferme, d'après M. Cleve :

$$ThCl^4,PtCl^4+12H^2O.$$

On voit par là que la composition des chloroplatinates est de quelque importance pour la fixation de l'atomicité des métaux. M. Nilson a essayé de compléter la connaissance des chloroplatinates.

Il a, en conséquence, analysé les chloroplatinates de Fe^2, Ce^2, In^2, Sn et Zr.

Le sel ferrique, $Fe^2Cl^6, 2PtCl^4+21H^2O$, cristallise sur l'acide sulfurique en grands prismes, fort déliquescents, d'une couleur rouge jaunâtre.

	Trouvé.		Calculé.
Fe.....	8,42	7,73	8,10
Pt	28,28	29,46	28,63
H^2O (à 100°)	13,46	13,08 (10H^2O)	13,01
Fe^2O^3+Pt	40,31	40,52	40,20

Le sel de chrome, Cr^2Cl^6, $2PtCl^4+21H^2O$, forme des prismes volumineux et brillants, d'un vert sombre. Il est très-déliquescent.

	Trouvé.		Calculé.
Cr.....	7,95		7,63
Pt.....	28,92		28,78
H^2O (à 100°)	12,97	13,02 (10H^2O	13,03
Cr^2O^6+Pt	40,51		39,94

(1) *Ofversigt of K. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1876, n° 7.
(2) *Bulletin*, XXI, p. 345.

Le sel d'indium, $In^2Cl^6,5PtCl^4+36H^2O$, cristallise en prismes jaunes, volumineux et fort déliquescents.

	Trouvé.		Calculé.
In.....	8,87	8,70	8,14
Pt.....	35,21	35,40	35,51
H^2O (100°)	11,37	11,61 (18H^2O)	11,62

Le chloroplatinate d'étain, $SnCl^4,PtCl^4+12H^2O$, cristallise en écailles minces, fort hygroscopiques.

	Trouvé.		Calculé.
Sn.....	13,94	14,98	14,46
Pt.....	24,79	24,75	24,27
H^2O (100°).	3,86	4,25	4,41

Le chloroplatinate de zirconium, $ZrOCl^2,PtCl^4+12H^2O$, forme de petits prismes jaunes, peu altérables à l'air. Le sel perd 6 mol. H^2O à 100°.

	Trouvé.		Calculé.
Zr.	12,44	12,04	12,28
Pt.....	27,33	27,75	27,01
H^2O.....	29,06	29,30	29,47
ZrO^2+Pt..	44,20	41,07	43,66

M. Nilson a aussi examiné le chloroplatinate d'yttrium, pour lequel il a trouvé exactement la même composition que M. Cleve :

	Trouvé.		Calculé.
	Cleve.	Nilson.	$2Y^2Cl^6,5PtCl^4+51H^2O$
Y.....	10,46	10,65	10,52
Pt.....	28,80	28,44	29,10
$(SO^4)^3Y^2+Pt$.	56,47	56,22	56,49

On voit ainsi : 1° que tous les chloroplatinates des métaux $(R^2)^{VI}$, excepté ceux d'yttrium et d'indium, ont pour composition :

$$R^2Cl^6,2PtCl^4+nH^2O$$

$n = 21$ pour les sels de Fe^2, Cr^2, Di^2, Er^2; $n=27$ pour les sels de La^2, Ce^2 et $=30$ pour Al^2.

2° Que les chloroplatinates de R^{IV} ont pour composition:

$$RCl^4,PtCl^4+12H^2O.$$

Le sel de zirconium contient pour radical $(ZrO)''$.

Le sel de glucinium, $GlCl^2,PtCl^4+8H^2O$ (A. Welkow), est conforme aux sels des radicaux diatomiques.

Sur les chloroplatinites; par M. L.-F. NILSON (1).

On ne connaît jusqu'à présent que quelques-uns des sels doubles formés par le protochlorure du platine. M. Magnus a fait connaître le sel de potassium; M. Peyronne, le sel ammoniacal et M. Lang, les chloroplatinites d'argent, de baryum et de plomb. M. Nilson a obtenu la série suivante, soit par dissolution des hydrates ou des carbonates dans la solution chlorhydrique du protochlorure de platine, soit par double décomposition entre les sulfates et le chloroplatinite de baryum.

Les chloroplatinites sont en général très-solubles, souvent déliquescents; ils s'obtiennent fréquemment en cristaux volumineux, bien formés et d'un rouge brillant. Quelques-uns sont anhydres, mais la plupart contiennent de l'eau de cristallisation qui se dégage en partie ou en totalité à 100°, sans qu'ils perdent en même temps de l'acide chlorhydrique. Quelques-uns se décomposent à cette température en chloroplatinate et platine.

CHLOROPLATINITES DES MÉTAUX MONO-ATOMIQUES.

1. *Sel de potassium*, $2KCl,PtCl^2$. — Grands prismes tétragonaux rouges, inaltérables à l'air. L'analyse a donné 35,63 KCl, 46,80 Pt au lieu de 35,68 et 47,35.

2. *Sel de rubidium*, $2RbCl,PtCl^2$. — Aiguilles minces, rouges, inaltérables à l'air, peu solubles dans l'eau froide, aisément solubles dans l'eau chaude. Trouvé : 47,52—47,57 RbCl, 38,41—38,43 Pt. Calculé : 47,34 et 38,76.

3. *Sel de césium*, $2CsCl,PtCl^2$. — Prismes allongés. Trouvé : 55,18 CsCl, 32,67—32,71 Pt. Calculé : 55,61 et 32,67.

4. *Sel d'ammonium*, $2AzH^4,PtCl^2$. — Prismes allongés ou tables tétragonales. Trouvé : 28,55—28,82 AzH^4Cl et 52,39—52,44 Pt, au lieu de 28,46 et 52,66.

5. *Sel de thallium*, $2TlCl,PtCl^2$. — Précipité volumineux de couleur chamois, formé d'aiguilles microscopiques, peu solubles. Trouvé : 63,99—64,53 TlCl, 25,94—26,21 Pt au lieu de 64,04 et 26,47.

6. *Sel de sodium*, $2NaCl,PtCl^2+4H^2O$. — Il cristallise en

(1) *Ofversigt af K. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1876, n° 7, p. 11.

petits prismes d'un rouge sombre. Il est déliquescent à l'air et perd la totalité de son eau à 100°. L'analyse a donné : 25,43—25,45 NaCl ; 42,63—42,94 Pt ; 14,47—14,71 H^2O au lieu de 25,55 ; 43,23 ; 15,72.

7. *Sel de lithium*, $2LiCl, PtCl^2 + 6H^2O$. — Aiguilles allongées, très-minces, peu déliquescentes et inaltérables à 100°. Trouvé : 18,54—18,70 LiCl ; 42,51—42,65 Pt, au lieu de 18,40 et 42,85.

8. *Sel d'argent*, $2AgCl, PtCl^2$. — C'est, d'après M. Lang, un précipité amorphe, de couleur chamois. L'acide chlorhydrique le décompose.

CHLOROPLATINITES DES MÉTAUX DIATOMIQUES.

9. *Sel de calcium*, $CaCl^2, PtCl^2 + 8H^2O$. — Tables minces, déliquescentes, qui perdent $5H^2O$ à 100°. L'analyse a donné : 21,65—21,74 $CaCl^2$; 38,09—38,31 Pt et 17,23—17,43 H^2O au lieu de 21,18 ; 37,79 et 17,18.

10. *Sel de strontium*, $SrCl^2, PtCl^2 + 6H^2O$. — Tables perdant 4 mol. H^2O à 100° L'analyse a donné : 29,84—29,99 $SrCl^2$, 36,93—37,02 Pt et 13,36—13,45 H^2O au lieu de 29,60 ; 36,97 et 13,45.

11. *Sel de baryum*, $BaCl^2, PtCl^2 + 3H^2O$. — Prismes obliques, allongés, d'un rouge sombre, qui perdent $2H^2O$ à 100°. Trouvé : 39,33 $BaCl^2$; 37,00 Pt et 7,50 H^2O au lieu de 39,17 ; 37,29 et 6,78.

12. *Sel de plomb*, $PbCl^2, PtCl^2$. — C'est, d'après M. Lang, un précipité insoluble et amorphe.

13. *Sel de glucinium*, $GlCl^2, PtCl^2 + 5H^2O$. — Il forme des cristaux d'apparence rhomboédrique, fort déliquescents, qui perdent à 100° de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Trouvé : 50,80—50,87 Pt + GlO ; 2,26—2,41 Gl et 44,26—44,59 Pt au lieu de 50,80 ; 2,09 et 45,08.

14. *Sel de magnésium*, $MgCl^2, PlCl^2 + 6H^2O$. — Tables irrégulières, fort déliquescentes, inaltérables à 100°. Trouvé : 20,26—20,67 $MgCl^2$; 56,25—57,82 Pt. Calculé : 20,12 et 57,00.

15. *Le sel de manganèse*, $MnCl^2, PtCl^2 + 6H^2O$, ressemble au précédent, mais il perd $4H^2O$ à 100°. Trouvé : 10,60—10,64 Mn ; 38,98—39,06 Pt et 14,44—14,66 H^2O, au lieu de 10,93 ; 39,36 et 14,32.

16. *Sel de fer*, $FeCl^2, PtCl^2 + 7H^2O$. — Beaux prismes d'un rouge foncé, très-déliquescents, qui perdent $5H^2O$ à 100°. Trouvé :

52,48—52,56 Pt + Fe^2O^3; 10,37—10,61 Fe; 37,41—37,67 Pt et 17,60—17,69 H^2O au lieu de 53,26; 10,73; 37,93; 17,24.

17. *Sel de cobalt*, $CoCl^2$, $PtCl^2 + 6H^2O$. — Tables volumineuses obliques, d'un beau rouge, peu déliquescentes, perdant 5 mol. H^2O à 100°. Trouvé : 11,68—11,95 Co; 38,16—38,46 Pt et 17,38—17,54 H^2O, au lieu de 11,64; 39,05 et 17,75.

18. *Le sel de nickel*, $NiCl^2$, $PtCl^2 + 6H^2O$, ressemble au précédent, mais sa couleur est d'un rouge brunâtre. Il perd seulement $3H^2O$ à 100°. Trouvé : 11,30—11,88 Ni; 38,66—38,79 Pt et 10,19—10,38 H^2O au lieu de 11,64; 39,05 et 10,65.

19. *Sel de cuivre*, $CuCl^2$, $PtCl^2 + 6H^2O$. — Grandes tables d'un vert olive, inaltérables à l'air, perdant 5 mol. H^2O à 100°. Trouvé : 11,97—12,25 Cu; 38,55—39,00 Pt et 18,59—19,23 H^2O au lieu de 12,41; 38,71 et 17,60.

20. *Sel de zinc*, $ZnCl^2$, $PtCl^2 + 6H^2O$. — Cristaux tabulaires déliquescents, ressemblant au sel de magnésium. Trouvé : 12,09—12,22 Zn; 37,52—37,65 Pt et 21,01—21,60 H^2O. Calculé : 12,67; 38,60; 21,05.

21 et 22. *Les sels de cadmium* et *de mercure* n'ont pas été obtenus cristallisés.

CHLOROPLATINITES DES MÉTAUX $(R^2)^{VI}$.

23. *Sel d'aluminium*, $Al^2Cl^6, 2PtCl^2 + 21H^2O$. — Prismes obliques, volumineux, rouges, déliquescents. Il ne paraît exister aucun autre chloroplatinite d'aluminum. Trouvé : 41,78—42,18 Pt + Al^2O^3; 4,44—4,73 Al; 33,33—33,46 Pt et 28,78—28,85 H^2O. Calculé : 42,15; 4,65; 33,49; 28,88.

24. *Le sel de fer* n'existe pas, le chlorure ferrique étant réduit en chlorure ferreux par le protochlorure de platine.

25. *Sel de chrome*, Cr^2Cl^6, $3PtCl^2 + 18H^2O$. — Petits prismes rouges. Trouvé : 52,20 Pt + Cr^2O^3; 41,99 Pt et 7,01 Cr au lieu de 51,55; 41,00; 7,25.

26. *Le sel d'indium* n'a pas été obtenu, les solutions mélangées de chlorure d'indium et de protochlorure acide de platine étant décomposées par l'évaporation.

27. *Sel d'yttrium*, $Y^2Cl^6, 3PtCl^2 + 24H^2O$. — Prismes rouges et obliques, déliquescents à l'air, perdant 10 mol. H^2O à 100°. Trouvé : 65,09—65,77 Pt + $Y^2 3SO^4$; 11,02—11,17 Y; 36,33—36,63 Pt et 11,08 H^2O. Calculé : 65,67; 10,97; 36,42; 11,04.

28. *Sels d'erbium.* — *Le sel* A, $Er^2Cl^6,2PtCl^2 + 27H^2O$, cristallise d'un mélange d'une moléc. Er^2Cl^6 et 2 mol. $PtCl^2 + 2HCl$ en prismes aplatis, déliquescents. Trouvé : 65,37 — 65,41 Pt $+ (SO^4)^3Er^2$; 22,14—22,28 Er; 24,32—24,50 Pt; 18,89 H^2O. Calculé : 64,96; 21,61; 25,10 et 19,39.

29. *Le sel* B, $Er^2Cl^6,3PtCl^2 + 24H^2O$, obtenu par double décomposition entre le sulfate d'erbium et le chloroplatinite de baryum. Prismes bien formés, déliquescents à l'air. Trouvé : 63,44 Pt $+ (SO^4)^3Er^2$; 33,23 Pt; 19,08 Er et 10,93 H^2O. Calculé : 63,21; 33,12; 19,02 et 11,04.

30. *Sel de lenthane* A, $La^2Cl^6,3PtCl^2 + 18H^2O$. — Prismes déliquescents, qui perdent 15 mol. H^2O à 100°. L'analyse a donné: 70,16—70,44 Pt $+ (SO^4)^3La^2$; 16,41—16,98 La, 35,57—35,81 Pt et 16,41 H^2O au lieu de 71,52; 17,14; 36,62 et 16,65.

31. *Sel de lenthane* B, $La^2Cl^6, 3PtCl^2 + 27H^2O$. — Prismes volumineux à 4 pans un peu déliquescents, perdant $16H^2O$ à 100°. Trouvé : 66,08—66,10 Pt $+ (SO^4)^3La^2$; 32,89—33,21 Pt, 16,16—16,19 La et 15,82—16,22 H^2O. Calculé : 65,02; 33,29; 15,59 et 16,15.

32. *Le sel de didyme* A, Di^2Cl^6, $3PtCl^2 + 18H^2O$, cristallise des eaux-mères du sel suivant, en prismes allongés. Trouvé : 70,29 Pt $+ (SO^4)^3Di^2$; 17,20 Di et 36,25 Pt, au lieu de 71,79; 17,95 et 36,26.

33. *Sel de didyme* B, Di^2Cl^6, $4PtCl^2 + 21H^2O$. — Tables minces, hexagonales, déliquescentes. Trouvé : 70,78 Pt $+ (SO^4)^3Di^2$; 15,04 Di et 41,03 Pt au lieu de 70,07; 14,99 et 40,39.

34. *Le sel de cérium*, Ce^2Cl^6, $4PtCl^2 + 21H^2O$, ressemble au précédent. Il perd $15H^2O$ à 100°. Trouvé : 70,00—70,85 Pt $+ (SO^4)^3Ce^2$; 13,83—14,45 Ce; 41,41—41,72 Pt; 14,05 et 19,82 H^2O, au lieu de 70,44; 14,20; 40,76; 13,90 et 19,46.

CHLOROPLATINITES DES MÉTAUX TÉTRATOMIQUES.

35. *Sel de thorium*, $2ThCl^4$, $3PtCl^2 + 24H^2O$. — Cristaux, se déposant d'une solution contenant les deux chlorures à équivalents égaux. On obtient d'abord des cristaux de chlorure de thorium, puis le chloroplatinite en petits rhomboèdres d'un rouge sombre, très-déliquescents. Le sel perd $6H^2O$ à 100°. Trouvé : 72,64—72,92 Pt $+ (SO^4)^2Th$; 23,78—24,19 Th ; 28,88—29,35 Pt et 5,05—5,51 H^2O, au lieu de 72,63; 23,51; 29,83 et 5,42.

36. *Sel de zirconium*, $ZrOCl^2$, $PtCl^2 + 8H^2O$. — Aiguilles

minces. Trouvé : 54 ZrO^2+Pt; 16,64 Zr; 31,44 Pt et 26,00 H^2O, au lieu de 54,23; 15,25; 33,56 et 24,40.

37. *Chloroplatinite d'hydrogène.* — La solution qu'on obtient par l'addition d'acide sulfurique au chloroplatinite de baryum se décompose par l'évaporation dans le vide. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se dépose une masse amorphe, d'un brun noirâtre, ayant pour composition : $PtCl^2+HCl+2H^2O$. L'analyse a donné : 57,10 Pt et 31,26—31,36 Cl, au lieu de 57,98 et 31,19. Ce produit perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique à 100° et laisse du protochlorure de platine.

On voit par ce qui précède que les chloroplatinites ont pour formules :

$$2RCl,PtCl^2$$
$$RCl^2,PtCl^2$$
$$R^2Cl^6,3PtCl^2.$$

Les métaux R' et R'' donnent seulement les sels normaux, mais les autres, d'une atomicité supérieure, donnent en outre des chloroplatinites d'une autre composition.

Le sel de glucinium est un sel normal.

L'aluminium et l'erbium donnent des chloroplatinites $R^2Cl^6,2PtCl^2$, mais les métaux Y, Ce, La, Di ne semblent pas donner des sels analogues. Au contraire le cérium et le didyme donnent des chloroplatinites de la formule $R^2Cl^6,4PtCl^2$.

Le sel de thorium est sans analogue.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les éthers de l'acide urique; par M. M.-B. HILL (1).

L'acide méthylurique, décrit par l'auteur (t. XXVI, p. 346), forme des sels solubles dans l'eau. Les *sels de potassium* et de *sodium* $C^5H(CH^3)Az^4O^3K^2+3H^2O$ et $C^5H(CH^3)Az^4O^3Na^2+3H^2O$

(1) *Deustche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1090.

se précipitent par l'addition d'alcool à la solution de l'acide méthylurique dans les alcalis. Le *sel de baryum*

$$C^5H(CH^3)Az^4O^3Ba+3\ 1/2\ H^2O$$

cristallise par le refroidissement en faisceaux de fines aiguilles. On obtient de même un sel calcique. On obtient des *sels acides* de *potassium*, de *calcium* et de *baryum* par l'action de l'acide sur les carbonates correspondants, à l'ébullition et précipitation de la solution par l'alcool. Le premier renferme H^2O, le second $3H^2O$ et le dernier, $4H^2O$. Le *sel acide de sodium*

$$C^5H^2(CH^3)Az^4O^3Na+H^2O$$

a été obtenu par double décomposition entre le sel acide de baryum et le sulfate de sodium, puis précipitation par l'alcool. L'existence de ces sels montre que l'acide méthylurique est bibasique comme l'acide urique lui-même.

L'oxydation d'une solution alcaline d'acide méthylurique par le permanganate potassique, d'après la méthode de Claus et Emde, fournit la *méthylallantoïne* $C^4H^5)CH^3Az^4O^7$ qui cristallise par la concentration de la solution, neutralisée par l'acide acétique. Les eaux-mères donnent par l'alcool un précipité qui constitue sans doute le mélhylallantoate de potassium.

La méthylallantoïne cristallise en prismes clinorhombiques limpides, ressemblant à l'allantoïne. Elle est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle fond à 225°. Additionnée d'azotate d'argent, puis d'ammoniaque, sa solution aqueuse bouillante fournit la *combinaison argentique* $C^4H^4Ag(CH^3)Az^4O^3$, cristallisée en petits prismes.

L'acide iodhydrique concentré agit à 100° sur la méthylallantoïne et la transforme en *méthylhydantoïne*, fusible à 145° et identique avec celle que M. Neubauer a obtenue par l'action de la baryte sur la créatinine.

L'action de IH ayant été poussée une fois trop loin, on obtint un corps cristallisable en tables orthorhombiques, fusibles à 105°, sublimables déjà à 100° et qui constituent sans doute la sarcosine.

L'oxydation de l'acide méthylurique par l'acide nitrique donne une solution qui se colore en rouge par l'ammoniaque, mais l'auteur n'a pu encore retirer aucun produit cristallisé formé dans cette réaction. L'emploi du chlorate de potassium d'après la méthode de Schlieper n'a pas conduit à de meilleurs résultats. Cette expé-

rience montre cependant qu'il ne se forme pas ainsi d'alloxane ordinaire.

Ayant cherché à obtenir des sels de l'acide méthylalloxanique, l'auteur a reconnu que ces sels sont très-instables et leur analyse a plutôt conduit à la composition des mésoxalates. Cependant le procédé suivant lui avait permis d'obtenir le *méthylalloxanate de calcium* $C^4H(CH^3)Az^2O^5Ca$. On introduit l'acide méthylurique dans une petite quantité d'acide nitrique concentré; on étend d'eau et on neutralise par la craie; la solution, étendue d'alcool et additionnée d'ammoniaque, donne un précipité volumineux et gélatineux de méthylalloxanate de calcium. Chauffé dans un courant de vapeur d'eau, ce sel donne un liquide distillé renfermant de la méthylamine. L'auteur a en outre constaté la formation d'urée ordinaire dans l'action du chlorate potassique et de HCl sur l'acide méthylurique.

La méthylalloxane, qui est très-instable en solution alcaline, paraît posséder une grande stabilité en solution acide. Il faut une ébullition prolongée avec l'acide nitrique pour la transformer en *acide méthylparabanique* $C^3H(CH^3)Az^2O^3$.

Pour obtenir ce dernier acide, on fait bouillir l'acide méthylurique avec 5 à 6 fois son poids d'acide nitrique de 1,30 de densité, jusqu'à ce qu'une goutte de liquide ne rougisse plus par l'ammoniaque. On chasse alors l'acide nitrique au bain-marie, on étend le résidu d'eau et on agite la solution avec de l'éther, qui dissout l'acide méthylparabanique et l'abandonne par l'évaporation sous la forme d'une masse sirupeuse; celle-ci cristallise bientôt en prismes concentriques qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il fond à 149°,5 et se sublime facilement. Sa solution n'est précipitée par le chlorure de calcium qu'après addition d'ammoniaque. Son sel d'argent $C^4H^3AgAz^2O^3$ cristallise dans l'eau bouillante en tables rhombiques.

Sur l'acide hydurilique; par MM. J. MURDOCH et O. DŒBNER (1).

L'acide hydurilique $C^8H^6Az^4O^6$ a été découvert par Schlieper à côté de l'alloxane, dans les produits de l'action de l'acide nitrique étendu sur l'acide urique. M. Baeyer a reconnu plus tard que cet

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1102.

.e, dont il a étudié avec soin les dérivés, se produit lorsqu'on ıffe l'acide dialurique avec la glycérine. Les auteurs ont ıvé que cet acide peut aussi s'obtenir directement à l'aide de oxane ou de l'alloxantine $C^8H^4Az^4O^7$ et que c'est ce dernier le de formation qui en fournit le meilleur procédé de préparа-ı.

.orsqu'on chauffe à 170°, dans des tubes scellés, l'alloxantine hée à l'air, elle se transforme en un mélange d'hydurilate et calate ammoniques, en même temps qu'il se produit de l'acide ɔonique et de l'oxyde de carbone, qui exercent une forte pres-ı dans les tubes.

$$2C^8H^4Az^4O^7+3H^2O=C^8H^6Az^4O^6+4AzH^3+C^2H^2O^4+2CO+4CO^2.$$

)n dissout le contenu des tubes dans de l'eau, on acidule d'acide ɔrhydrique et l'on concentre en fractionnant la cristallisation. ; premières cristallisations sont formées d'acide hydurilique, ɔnant encore de l'ammoniaque, dont on ne le débarrasse qu'en traitant par un excès de HCl sec. Les cristallisations qui vent sont formées d'acide oxalique. Le rendement en acide lurilique est de 40 °/₀ comme l'indique l'équation ci-dessus.

)n peut au reste chauffer l'alloxatine à l'air libre à 170°, tem-ature à laquelle il ne perd pas encore son eau de cristallisa-n ; l'acide hydurilique libre reste alors comme seul produit lide de la décomposition, l'ammoniaque se dégageant en tota-ɔ et l'acide oxalique se décomposant en CO et CO^2.

Si l'on chauffe l'alloxantine à 170° avec de l'eau, on n'obtient ıs d'acide hydurilique, celui-ci étant décomposé par l'eau à cette mpérature.

Chauffée à 170° en tubes scellés, l'alloxane cristallisée dans eau donne naissance aux mêmes produits que l'alloxantine; il st évident que la présence de l'eau de cristallisation est néces-aire; l'alloxane anhydre ne fournit pas d'acide hydurilique. ussi l'alloxantine, qui perd facilement son eau de cristallisation, ; donne-t-elle pas non plus d'acide hydurilique lorsqu'on la auffe à 170° à l'air libre.

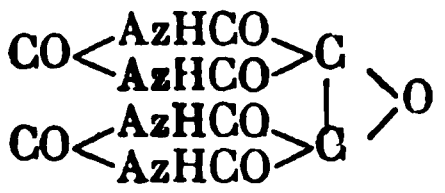
Cette décomposition de l'alloxane est plus complexe que celle l'alloxantine. Il est probable qu'elle a lieu en deux phases et que loxane se dédouble d'abord en alloxantine, acide parabanique ıcide carbonique ; que dans la seconde phase, l'alloxantine pro-te se décompose suivant la réaction précédente et que l'acide

parabanique est remplacé par ses produits de décomposition. La réaction finale peut être représentée par l'équation :

$$6C^4H^2Az^2O^4 + 10H^2O = C^8H^6Az^4O^6 + 8AzH^3 + C^2H^2O^4 + 10CO^2 + 4CO,$$

qui montre que le rendement en acide hydurilique est beaucoup plus faible qu'avec l'alloxantine.

L'acide hydurilique représente un produit de réduction de l'alloxantine, et en réalité on peut l'obtenir par réduction directe, en faisant passer un courant prolongé de H^2S à travers une solution bouillante d'alloxantine; il se forme en même temps de l'acide dialurique. On peut figurer les relations entre l'acide hydurilique et l'alloxantine par les formules de structure :



Alloxantine.

Acide hydurilique.

Sur le cyanhydrate trichloralique; par M. C.-O. CECH (1).

M. Wallach a fait voir que le chloral et le cyanure de patassium, en solutions aqueuses concentrées, agissent l'un sur l'autre, molécule à molécule, en produisant CAzH, KCl et de l'acide dichloracétique.

Mais si l'on n'emploie qu'une petite quantité de CyK, il ne se produit pas de réaction apparente. Après quelques heures, il se dépose des écailles cristallines ; si à ce moment on étend d'eau, il se produit un précipité blanc, dense et volumineux. Ce précipité est formé d'aiguilles microscopiques insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et la benzine, très-solubles dans l'éther, d'où il cristallise en beaux prismes fusibles à 123° et sublimables en partie ; l'eau ne décompose pas ce corps, mais bien l'alcool, à une douce chaleur.

Ces cristaux sont très-hygrométriques. Soumis à la distillation, ils fournissent du chloral et un sublimé de fines aiguilles insolubles dans l'eau et constituant la chloralide.

La combinaison en question a pour composition $C^7H^4Cl^9AzO^2$ et résulte sans doute de la fixation de CAzH sur une triple molé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1020.

mule de chloral. Le composé auquel M. Wallach a attribué la formule $C^7H^5Cl^8AzO^2$, obtenu par l'addition d'hydrate de chloral à du cyanure de potassium placé sous la benzine (t. XIX, p. 506), répond tout aussi bien, d'après les analyses de M. Wallach, à la formule $C^7H^4Cl^9AzO^3$; ses propriétés sont du reste tout à fait les mêmes que celles du composé décrit par l'auteur. Ce qui tend à montrer que cette dernière formule est la vraie, c'est que ce produit se dédouble sous l'influence de l'aniline en CyH et chloral, qui donne alors naissance aux dérivés obtenus directement par ce corps et l'aniline.

Sur les produits de l'action du chlore sur le propylène; par M. A. BIELOHOUBEK (1).

Les produits supérieurs de l'action du chlore sur le propylène, soumis à la distillation fractionnée, ont fourni à 123-127° un produit ayant la même composition que ceux distillant à 153-155° et 155-157°, soit $C^3H^5Cl^3$. Les produits passant de 153 à 157° sont évidemment de la trichlorhydrine; quant au produit passant à 123-127°, il est probablement identique avec l'isomère $CH^2Cl.CCl^2.CH^3$ découvert par M. Friedel. La production de trichlorhydrine, comme dérivé de substitution du chlorure de propylène, s'accorde avec sa formation par l'action du chlore sur l'iodure d'isopropyle (Linnemann), action dans laquelle il doit se former d'abord du chlorure de propylène.

L'auteur a fait agir le carbonate de potasse sur le *chlorure de propylène* mais n'a pas obtenu de propylglycol; une partie seulement du chlorure de propylène paraît être convertie en propylène chloré (2).

Hydrogénation de la méthylpropylacétone; par M. A. BIELOHOUBEK (3).

L'hydrogénation de la méthylpropylacétone (bouillant à 101-102° et obtenue par la distillation d'un mélange d'azotate

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 924.

(2) M. O. Wœlker (*Ber.*, p. 924) a échoué de même dans la préparation du *propylglycol* par l'action du carbonate de potasse sur le *bromure de propylène*, suivant le procédé de Zeller et Huefner; ici aussi, il se forme une petite quantité de propylène bromé.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 924.

et de butyrate calciques) a fourni le *méthylpropylcar-* $CH^3.CH(OH).CH^2.CH^2.CH^3$, décrit par MM. Friedel, Grimm, tzeff et Wagner. L'opération réussit très-bien par l'actio l'amalgame de sodium à 2 % Na sur une solution un peu é due de l'acétone, chauffée à 45-55°; il ne se forme pas de pro sécondaires.

Le méthylpropylcarbinol ainsi obtenu est un liquide inco d'une saveur brûlante, soluble dans 6 parties d'eau froide, b lant à 118°,5-119°,5 sous une pression de 760mm. Densi 0°=0,8239; à 20°=0,8102 (par rapport à l'eau à la même t pérature). L'oxydation le transforme en acides acétique et pro nique.

Ce méthylpropylcarbinol paraît être identique avec celu MM. Saytzeff et Wagner et différent de l'alcool amylique pré par M. Wurtz à l'aide de l'amylène obtenu par l'action de l'io d'allyle sur le zinc-éthyle.

Transformation de l'acide fumarique en acide malique; par M. F. LOIDL (1).

Cette transformation a été réalisée par l'action à 100° d soude aqueuse, pendant 56 heures. L'acide malique obtenu *inactif* et présente l'aspect d'un sirop incolore confusément cris lin. La solution de son sel de calcium $C^4H^4CaO^5$ faite à froi trouble à chaud et laisse déposer des tables hexagonales mic copiques.

Recherches sur les alcaloïdes de l'agaricus muscarius; par M. E. HARNACK (2).

MM. Schmiedeberg et R. Koppe (*Jahresbericht*, 1870, p. 8 ont retiré du champignon de mouches (*Agaricus muscarius* un alcaloïde actif qu'ils ont nommé *muscarine* et qui est acco pagné d'un autre alcaloïde inactif.

Pour isoler ce dernier, auquel l'auteur donne le nom d'*ama*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 925.

(2) *Arch. fur exper. Pathol.*, t. IV, p. 168. — *Chemische Centralb.*, t. p. 560.

fine (1), il transforme en chlorhydrates cristallisables, les bases contenues dans l'extrait du champignon. Lorsqu'on exprime ces chlorhydrates dans du papier, le chlorhydrate de muscarine, qui est déliquescent, pénètre dans le papier, tandis que le chlorhydrate d'amanitine reste à l'état solide; on le purifie par de nouvelles cristallisations. On peut achever la purification de l'une et l'autre bases en faisant cristalliser leurs chloraurates; celui de muscarine est le plus soluble des deux.

La muscarine libre forme des cristaux irréguliers, très-déliquescents, formant avec l'acide carbonique un sel à réaction alcaline; avec les autres acides, il forme des sels neutres également déliquescents. L'analyse de son chloraurate a conduit à la formule empirique $C^5H^{14}AzO^2Cl.AuCl^3$. La formule de la muscarine est donc très-simple et sa composition, sauf pour l'hydrogène, est celle de l'oxynévrine. Il ne peut cependant pas être question d'une identité entre ces deux bases, l'oxynévrine ne possédant aucune propriété toxique.

L'extrait d'Agaricus muscarius, qui est très-vénéneux, est cependant sans action sur les animaux atropinisés; il est probable que la muscarine est son seul principe actif. Il suffit de $^1/_{30}$ ou $^1/_{40}$ de milligramme de cette base pour arrêter les battements du cœur d'une grenouille. Cette base, ainsi que l'extrait de l'agaric séché, sont sans action sur les mouches, qui cependant périssent par l'action de l'agaric frais; il est donc à présumer que les principes éprouvent uue modification par la dessiccation.

Le chloraurate d'amanitine a pour composition

$$C^5H^{13}AzOCl.AuCl^3.$$

L'amanitine présenterait donc la composition de la choline et l'auteur considère ces bases comme identiques, car elles donnent les mêmes produits par l'action de la chaleur. Cependant cette identité n'est pas confirmée par les produits d'oxydation; tandis que la choline fournit, par l'action de l'acide chromique, de la bétaïne ou oxynévrine, l'amanitine se transforme partiellement en muscarine.

(1) Nom donné déjà par Letellier au principe actif de l'*Agaricus muscarius* (*Rédaction.*)

Sur la synthèse de la muscarine; par MM. O. SCHMIEDEBERG et E. HARNACK (1).

La muscarine, d'après le travail précédent, paraît être un isomère de la bétaïne ou oxynévrine. Comme celle-ci, elle dégage de la triméthylamine par l'action de la chaleur. La bétaïne se forme par l'oxydation de la choline; mais il n'est pas établi que les cholines de diverses origines donnent un produit d'oxydation identique.

Les auteurs ont donc essayé de transformer la choline du jaune d'œuf en muscarine. L'oxydation par le permanganate ou par l'acide chromique a donné un résultat négatif; mais ils ont obtenu facilement de la muscarine en oxydant cette choline par l'acide azotique. On pourrait conclure de là qu'il existe des cholines isomériques donnant, les unes de la bétaïne, les autres de la muscarine; cependant cette conclusion n'est pas fondée, car les diverses variétés de choline (choline, névrine, sincaline) ont toutes fourni de la muscarine. L'identité de ces bases subsiste donc et il faut y ajouter l'identité de l'*amanitine* (base inactive de l'*Agaricus muscarius*) dont le chloroplatinate cristallise, comme celui de la choline synthétique, en tables clinorhombiques bien définies; la muscarine qui en dérive ne diffère pas de celle que fournit la choline synthétique (obtenue par la méthode de M. Wurtz, par la chlorhydrine éthylénique et la triméthylamine). Le chloroplatinate des cholines retirées du cerveau, des œufs et du frai de saumon paraît présenter une forme cristalline différente de celle du chloroplatinate synthétique, mais les auteurs se sont assurés que cela ne tient qu'à la présence d'impuretés; celles-ci une fois éliminées, on ne remarque plus de différences dans la forme cristalline du chloroplatinate.

L'oxydation par l'acide nitrique doit être faite en présence d'une très-petite quantité d'eau. On dessèche aussi bien que possible le chlorhydrate déliquescent de choline; on y ajoute de l'acide nitrique et l'on chauffe au bain-marie; quand la réaction est calmée, on ajoute une nouvelle quantité d'acide et l'on chauffe à feu nu. On dissout le produit dans l'alcool, on le précipite par $PtCl^4$ et l'on purifie le chloroplatinate de muscarine par cristalli-

(1) *Chemische Centralblatt*, t. VII, p. 554.

ation dans l'eau bouillante. On peut aussi oxyder directement le chloroplatinate de choline.

Si l'on emploie de l'acide nitrique étendu, il se forme des produits secondaires, notamment un dérivé nitré dont le chloroplatinate, assez soluble dans l'eau, cristallise en grands cristaux efflorescents qui ont pour composition

$$(C^4H^{10}Az^2O^3Cl)^2PtCl^4+2H^2O.$$

Le chloroplatinate de muscarine cristallise dans l'eau, par le refroidissement, en octaèdres bien définis qui ont pour composition $(C^5H^{14}AzO^2Cl)^2PtCl^4+2H^2O$. Le *chloraurate*

$$C^5H^{14}AzO^2Cl.AuCl^3$$

ne diffère pas du chloraurate de la muscarine naturelle.

Le chlorhydrate de muscarine, obtenu en décomposant le chloroplatinate par le chlorure de potassium, cristallise de sa solution alcoolique, additionnée de chloroforme, en cristaux incolores et brillants, souvent volumineux mais mal définis, quelquefois en aiguilles prismatiques pointées. Ce sel est déliquescent.

L'*hydrate de muscarine* $Az\left\{\begin{array}{l}(CH^3)^3\\C^2H^5O^2\\OH\end{array}\right.$, préparé par l'action de l'oxyde d'argent sur le chlorure, se prend dans le vide sec en une masse cristalline déliquescente, à réaction très-alcaline (1).

Tous les caractères de la muscarine synthétique, y compris son action sur l'économie, démontrent son identité avec la muscarine naturelle : sa composition diffère de celle de la bétaïne par H^2 en plus et ne lui est donc pas isomérique.

On pouvait supposer que les propriétés toxiques de la muscarine tiennent à la place occupée par les atomes d'oxygène dans la molécule ; mais l'expérience a montré qu'il existe des bases toxiques triméthylammoniées non oxygénées. Tel est le cas pour l'isoamyltriméthylammonium et pour le valyltriméthylammonium.

Chlorure d'isoamyltriméthylammonium $Az\left\{\begin{array}{l}(CH^3)^3\\CH^2.CH^2.CH<\begin{array}{l}CH^3.\\CH^3.\end{array}\\Cl\end{array}\right.$

Il a été obtenu par l'action du bromure d'amyle sur une solution aqueuse de triméthylamine, à 100°. Le bromure formé a été

(1) Il est difficile de se rendre compte de la constitution du radical $O^2H^5O^2$ admise par les auteurs dans la muscarine. (*Rédaction.*)

transformé en hydrate, par l'action de l'hydrate de plomb, puis en chloroplatinate. Ce sel cristallise de ses solutions concentrées bouillantes en lamelles hexagonales qui, conservées dans leurs eaux-mères, se transforment en tables volumineuses rouges, brillantes. Le chlorure, séparé du chloroplatinate, forme une masse cristalline déliquescente.

Chlorure de valyltriméthylammonium $Az\left\{\begin{array}{l}(CH^3)^3\\C^5H^9\\Cl\end{array}\right.$ (1). — On fait digérer avec de l'oxyde d'argent humide le produit de l'action à 60° du bromure d'amylène sur la triméthylamine aqueuse. On neutralise la solution alcaline par HCl et on la précipite par $PtCl^4$ en présence d'alcool. Le *chloroplatinate* $(C^8H^{18}AzCl)^2PtCl^4+H^2O$ se dépose en petites masses hémisphériques jaunes. Le *chloraurate* cristallise en lamelles irrégulières peu solubles dans l'eau froide. Le *chlorure* forme une masse sirupeuse soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, et qui cristallise à la longue au-dessus de l'acide sulfurique.

Ces deux bases sont très-toxiques : quelques milligrammes appliqués sous l'épiderme suffisent pour faire périr un chat, en produisant les mêmes phénomènes que la muscarine. Elles déterminent la paralysie du cœur chez la grenouille ; cette paralysie disparaît par l'application de l'atropine.

Recherches sur les dérivés de l'acide acétylvalérianique, par H. Eug. DEMARÇAY (2).

Cet acide se prépare par l'action de l'iodure d'isopropyle sur l'éther acétylacétique sodé, suivant l'équation :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}CO^2C^2H^5+CH^3\text{-}CHI\text{-}CH^3=NaI+CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3}{|}}{CH}\text{-}CO^2C^2H^5$$

C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 200-202° (758^{mm} de pression). Il colore le chlorure ferrique étendu en rose violacé pâle. Il absorbe à froid 1 molécule Br^2 en dégageant de l'acide bromhydrique. Le produit huileux ainsi obtenu, traité par un excès de potasse alcoolique concentrée, fournit le sel

(1) Les auteurs emploient pour le radical C^5H^9 le nom impropre de *valéryle*.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 449.

tassique d'un acide qui, après purification, cristallise en melles rectangulaires, longues et étroites. Cet acide, dont la mposition se rapproche de celle de l'acide angélique, est peu luble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, très-soluble ans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Il fond de 121 à 123°, et out en s'altérant un peu, vers 260°. Le brome ne l'attaque qu'au elà de 80°, avec dégagement de HBr.

L'action de 2 molécules Br^2 donne de même, par l'action ubséquente de la potasse, un acide solide, coloré en jaune et ifficile à purifier. Il fond à 184° et bout en se décomposant de 70 à 280°, il passe à cette température une huile qui, au contact le l'eau, régénère l'acide primitif. Cet acide, doué d'une saveur ort aigre, est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, très-peu dans le chloroforme et dans la benzine; cette dernière l'abandonne en cristaux par l'évaporation. Les autres dissolvants l'abandonnent en petits mamelons à structure cristalline. Il se combine à froid au brome, en donnant un produit cristallisé. L'analogie assigne à cet acide une composition très-voisine de celle de l'*acide oxyangélique*.

Sur les combinaisons hydraziniques aromatiques; par M. Em. FISCHER (1).

L'étude des dérivés éthylés de la phénylhydrazine a conduit l'auteur à admettre pour cette dernière la formule

$$C^6H^5\text{-}AzH\text{-}AzH^2$$

(*Voir* t. XXVI, p. 289), qui est confirmée par celle de l'éthylhydrazine (t. XXVI, p. 365). L'auteur a cherché à l'appuyer par de nouvelles expériences.

Il a cherché à préparer ce composé par l'hydrogénation de la diazobenzine, mais celle-ci est complétement détruite par les agents réducteurs ; il n'en est pas de même de la diazoamidobenzine, beaucoup plus stable. Celle-ci est attaquée, en solution alcoolique, par la poudre de zinc et l'acide acétique et dédoublée nettement en phénylhydrazine et aniline

$$C^6H^5.AzAzAz.C^6H^5+4H=C^6H^5\text{-}AzH\text{-}AzH^2+AzH^2.C^5H^5.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 880.

Le diazobenzoldiéthylamide de Bæyer et Jæger (t. XXIV, p. 185) se comporte d'une manière analogue, seulement le second produit de dédoublement est la diéthylamine.

L'auteur a repris l'étude de l'action de divers agents sur la phénylhydrazine, notamment celle de l'acide azoteux et du sulfure de carbone (t. XXV, p. 217) et celle du bromure d'éthyle et des chlorures d'acides; il a étudié en outre ses dérivés uréiques.

Phénylhydrazine et acide azoteux. — Cette action donne, ainsi que l'a déjà montré l'auteur, un dérivé nitrosé qui se convertit par l'action de l'eau en *diazobenzolimide* de Griess. Ce corps se prépare ainsi avec facilité et fera l'objet de recherches spéciales.

Phénylhydrazine et sulfure de carbone. — On a déjà vu qu'il se forme une combinaison $(C^6H^5.Az^2H^3)^2CS^2$. Celle-ci se dissout dans la potasse alcoolique ; la neutralisation par l'acide sulfurique en sépare alors, après addition d'eau, des lamelles bleuâtres qui ont pour composition $C^6H^5.Az^2H^3.CS^2$.

C'est un corps à caractère acide, soluble dans les alcalis, qui régénère la combinaison primitive par l'action de la phénylhydrazine. Ses sels sont instables et n'ont pu être isolés. La constitution de ce corps, que l'auteur propose de nommer *acide phénylsulfocarbazique*, peut se représenter par la formule

$$C^6H^5.Az^2H^2.CS.SH,$$

analogue à celle de l'acide sulfocarbamique. Cet acide est très-instable ; sous l'influence d'une faible élévation de température, il dégage du sulfure de carbone, puis de l'hydrogène sulfuré et finalement une légère odeur d'ammoniaque. A ce moment le résidu est formé par une combinaison $(C^6H^5.Az^2H^2)^2CS$, qui sera décrite plus loin.

Cette décomposition se fait sans doute en deux phases : dans la première, l'acide phénylsulfocarbazique se dédouble en CS^2 et phénylhydrazine ; celle-ci réagit ensuite sur une autre portion pour régénérer le composé $(C^6H^5.Az^2H^2)^2CS$, avec dégagement de H^2S.

Cette combinaison se forme plus simplement par l'action de la chaleur (80 à 90°) sur le composé $(C^6H^5Az^2H^3)^2CS^2$ (phénylsulfocarbazinate de phénylhydrazine), qui perd ainsi H^2S; on arrête l'action de la chaleur lorsque l'odeur de l'ammoniaque commence à se manifester. On reprend alors le résidu par l'alcool bouillant,

ment en CO^2, éthylamine et diazobenzolimide. Cette réaction fournit la clef de la constitution du dérivé nitrosé de l'éthylphénylesemicarbazide, constitution qui se représente par la formule de structure

$$\begin{array}{l} C^6H^5.Az\text{———}AzH \\ \quad\;\; | \qquad\quad \| \\ \quad\;\; AzO \quad CO\text{-}AzH.C^2H^5 \end{array}$$

La *phénylhydrazinurée*, obtenue par l'action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate de phénylhydrazine, présente une constitution analogue :

$$\begin{array}{l} C^6H^5.AzH\text{-}AzH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CO\text{-}AzH^2 \end{array}$$

Ce corps cristallise dans l'eau bouillante en lamelles incolores. Les acides et les alcalis le dédoublent en CO^2,AzH^3 et phénylhydrazine. L'acide azoteux le transforme en dérivé nitrosé cristallisable ou lamelles incolores et qui fournit de la diazobenzolimide par son dédoublement.

Phénylhydrazine et chlolures d'acides. — Le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique (1 moléc.) agissent sur la phénylhydrazine (2 moléc.) pour donner le dérivé monacétylé

$$C^6H^5.Az^2H^2(C^2H^3O),$$

que l'auteur nomme *phénylacétazide*. Ce produit cristallise dans l'eau bouillante en lamelles soyeuses. Il se produit aussi par l'ébullition prolongée de la phénylhydrazine avec 2 fois son poids d'acide acétique glacial.

L'action d'un excès d'anhydride acétique fournit une masse sirupeuse qui constitue sans doute le dérivé diacétylé.

L'*oxalate d'éthyle*, chauffé à 120° avec la phénylhydrazine, la transforme en une masse lamelleuse jaunâtre, ayant pour composition $(C^6H^5.Az^2H^2)^2(CO)^2$.

Le *chlorure de picryle*, ajouté à une solution alcoolique chaude de phénylhydrazine, la colore en rouge foncé en produisant un abondant précipité de lamelles brillantes rouges, ayant pour composition $C^6H^5.Az^2H^2.C^6H^2(AzO^2)^3$; c'est sans doute un dérivé trinitré de l'hydrazobenzide.

Paracrésylhydrazine $C^7H^7.Az^2H^2$. — On l'obtient comme la phénylhydrazine, en partant de la pseudotoluidine ; une simple distillation, suivie d'une cristallisation dans l'éther, suffit pour la purifier. Elle forme de fines lamelles blanches ou des tables rhom-

biques, fusibles à 61° et distillant entre 240 et 244°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, peu soluble dans l'eau.

L'auteur cite parmi les autres composés hydraziniques qu'il a préparés le *diphényldihydrazine-sulfite de potassium*

$$C^{12}H^{8}(Az^{2}H^{2}.SO^{3}K)^{2}+H^{2}O$$

et le chlorhydrate de *diphényldihydrazine* $C^{12}H^{8}(Az^{2}H^{3}.HCl)^{2}$, qui se forme par l'action de HCl sur ce sel.

Les dérivés substitués de l'aniline fournissent les hydrazines correspondantes aussi facilement que l'aniline elle-même. L'acide amidobenzoïque et les amidophénols donnent également, seulement avec plus de difficulté, des combinaisons hydraziniques, mais celles-ci n'ont encore pu être isolées.

Sur le suc laiteux de Plumiera acutifolia ; par H. A.-C. OUDEMANS junior (1).

Le *Plumiera acutifolia* est une plante de la famille des apocynées, qui se rencontre dans les terrains calcaires de Java et du reste de l'archipel de la Sonde. Lorsqu'on fait des incisions dans le tronc ou les branches, il en sort un suc laiteux très-abondant. Ce suc frais est incolore, à réaction acide et à saveur amère. Il s'altère rapidement et devient alors alcalin et rougeâtre en même temps qu'il se recouvre d'écume ; à mesure que cette altération avance, le suc contracte une odeur plus forte et se colore davantage ; en même temps, il se forme un dépôt cristallin qui est un sel de chaux et un coagulum abondant formé par une substance analogue au caoutchouc. Ce coagulum se forme aussi dans le suc frais, par l'addition d'un acide. Le liquide aqueux est riche en chaux et répand l'odeur des acides volatils, notamment de l'acide valérianique, lorsqu'on l'acidule.

Ce suc a déjà été examiné en 1862 par Altheer, à qui l'on doit les renseignements ci-dessus, et qui en a retiré trois acides auxquels il a donné les noms d'*acides plumiériques* α, β et γ. M. de Vrij, d'après quelques recherches sur le même sujet, communiquées à l'auteur en 1869, pense que ces trois acides n'en forment qu'un, uni à plus ou moins de chaux, c'est aussi ce qu'a reconnu l'auteur.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXI, p. 154.

Le suc sec dont l'auteur possédait 700 grammes, présentait l'aspect de l'opium. Il fut privé de résine par un traitement à l'éther de pétrole, puis traité à plusieurs reprises par l'eau bouillante. La solution aqueuse dépose à la longue de petits cristaux constituant le plumiérate dicalcique décrit plus loin. Ce sel de calcium est dissous beaucoup plus facilement par l'acide acétique dilué qui ne laisse finalement que la partie fibreuse et un principe humique ou analogue au caoutchouc. On purifie le sel calcique par le noir animal et par cristallisation. Pour en retirer l'acide plumiérique, on le transforme en sel potassique par l'action du carbonate potassique; on décompose ce sel par l'acide sulfurique et on agite la solution neuf ou dix fois avec son volume d'éther, on évapore l'éther et on fait cristalliser le résidu dans l'eau.

L'acide plumiérique cristallise de sa solution aqueuse concentrée et chaude, en amas de cristaux microscopiques qui remplissent tout le liquide, car cet acide est très-peu soluble dans l'eau froide. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans le sulfure de carbone. Il fond à 139° et s'altère aussitôt en dégageant de l'eau et de l'acide acétique et plus tard des vapeurs d'un liquide huileux présentant tous les caractères de l'aldéhyde cinnamique.

L'analyse de l'acide plumiérique a conduit aux rapports nC^2H^2O qui, d'après l'analyse des sels, se traduisent par la formule $C^{10}H^{10}O^5$.

L'acide plumiérique paraît être un acide monobasique et tétratomique, c'est-à-dire qu'il renferme 3 groupes OH et 1 groupe COOH; c'est au moins ce qu'indique jusqu'à présent l'étude de ses sels.

Tétraplumiérate de potassium $C^{10}H^6K^4O^5+3H^2O$. — On fait bouillir l'acide avec un excès de CO^3K^2 et on évapore à consistance sirupeuse. Le résidu laisse déposer à la longue des cristaux volumineux très-déliquescents appartenant au type clinorhombique : faces *m*, p et $\infty P\omega$.

Plumiérates di- et triammoniques. — La solution ammoniacale de l'acide, évaporée à une douce chaleur, puis dans le vide, fournit des cristaux clinoédriques très-solubles qui doivent être le sel triammonique, car leur solution donne avec l'azotate d'argent un précipité de plumiérate triargentique. Une exposition prolongée sur l'acide sulfurique les transforme en une masse gommeuse amorphe qui constitue le sel diammoniqne.

Plumiérate monocalcique $(C^{10}H^{9}O^{5})^{2}Ca+4H^{2}O$. — On l'obtient par le mélange de 1 molécule d'acide libre et de 1 molécule de sel dicalcique. Il se dépose par l'évaporation en petites rosettes formées de pinacoïdes hexagonaux. Ce sel exige 200 parties d'eau froide pour se dissoudre ; il est plus soluble dans l'eau chaude que les autres plumiérates calciques.

Plumiérate dicalcique $C^{10}H^{8}O^{5}Ca+5H^{2}O$.— Ce sel est contenu dans le suc desséché du *plumiera* et cristallise en petits cristaux rhomboïdaux, solubles dans 400 parties d'eau à 20°.

Plumiérate tricalcique $(C^{10}H^{7}O^{5})^{2}Ca^{3}+8H^{2}O$ et $+10H^{2}O$. — Le sel à $8H^{2}O$ a été obtenu par le refroidissement d'une solution de sel dicalcique additionnée d'un excès d'eau de chaux. Prismes courts et épais. Le sel à $10H^{2}O$ a été obtenu une fois par le refroidissement d'nne solution bouillante de plumiérate brut.

Plumiérate diargentique $C^{10}H^{8}Ag^{2}O^{5}+H^{2}O$. — Poudre cristalline blanche, très-peu soluble, obtenue par double décomposition avec le sel diammonique.

Le *sel triargentique* $C^{10}H^{7}Ag^{3}O^{5}+1^{1}/_{2}H^{2}O$ se dépose par le refroidissement en amas d'aiguilles concentriques. Il a été obtenu à l'aide du sel triammonique.

Oxydation de l'acide plumiérique.—Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique agissent à froid sur une solution étendue d'acide plumiérique ; il se sépare un acide cristallisé en aiguilles clinoédriques très-peu solubles. Si l'on opère sur des solutions concentrées ou à chaud, il se produit un dégagement de CO^{2}, qui paraît résulter de l'oxydation d'une molécule d'acide formique qui proviendrait du dédoublement de l'acide plumiérique.

L'acide peu soluble produit dans cette oxydation, purifié par cristallisation dans l'alcool, fond au delà de 240° et se sublime en aiguilles enchevêtrées. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa composition conduit à une des formules $C^{9}H^{8}O^{4}$ ou $C^{11}H^{10}O^{5}$, mais la seconde ne présente aucune vraisemblance, quoiqu'elle corresponde mieux à l'analyse.

L'auteur a analysé deux sels d'argent de cet acide : le premier, $C^{9}H^{6}Ag^{2}O^{4}$, obtenu en précipitant par le nitrate d'argent la solution ammoniacale de l'acide, évaporée à sec et reprise par l'eau ; le second, $C^{9}H^{5}Ag^{3}O^{4}$, en dissolvant l'acide dans un très-léger excès de carbonate potassique, évaporant la solution et privant par expression le résidu salin de son eau-mère, reprenant par l'eau et précipitant par le nitrate d'argent.

Action de l'amalgame de sodium. Acide dihydroplumiérique, $^{10}H^{12}O^{5}$. — Traité par l'amalgame de sodium, l'acide plumiérique se H^{2}; mais cette hydrogénation est difficile et il faut effectuer réaction à la température du bain-marie. Il reste toujours une uantité notable d'acide plumiérique inaltéré dont on peut effectuer séparation par des agitations fractionnées avec de l'éther, après voir acidulé la solution. L'acide plumiérique est enlevé en prerier lieu. La solution éthérée d'acide hydroplumiérique laisse par évaporation un résidu sirupeux, et, finalement, un vernis qui, près quelques jours, se transforme en un amas d'aiguilles crisllines. On le purifie par cristallisation dans l'eau. Cet acide est sément soluble dans l'eau froide; il fond vers 120°; mais ce oint de fusion est difficile à observer, car la fusion se fait proressivement, en passant par l'état pâteux.

Distillation sèche de l'acide plumiérique. — On a vu plus haut que acide plumiérique, chauffé au delà de son point de fusion, émet es vapeurs d'aldéhyde de cinnamique, ainsi que de l'eau et de acide acétique. L'aldéhyde cinnamique n'a pu être caractérisée ue par son aspect extérieur; son oxydation a donné un acide essemblant aussi bien à l'acide benzoïque qu'à l'acide cinnanique.

Action de KHO. — La potasse en fusion transforme l'acide pluniérique en *acide salicylique*, qui n'a été caractérisé que par la coloration violette produite par le chlorure ferrique.

Constitution de l'acide plumiérique. L'auteur représente cette constitution par la formule :

$$C^{6}H^{2}\left\{\begin{array}{l} CH^{2}.OH \\ C^{2}H^{2}.COOH \\ (OH)^{2} \end{array}\right.$$

qui représente *l'acide oxyméthyldioxycinnamique*.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Extraction de l'argent par l'hyposulfite de chaux; par M. D.-W. BRUNTON (1).

Ce procédé a été employé en premier lieu par Kiss à l'usine Stewart à Georgetown (Colorado).

(1) *Engineering and mining Journal*, mars 1876. — *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXII, p. 177.

Le minerai, préalablement chloruré, est introduit, par portio de 2 tonnes, dans des cuves en bois de $2^m,7$ de diamètre et 1^m,2 de hauteur, munies d'un couvercle hermétique et d'un agit teur vertical ainsi que de deux tubes pour l'introduction de va peur d'eau et de gaz sulfureux ; le minerai est recouvert d'u solution de chlorure de sodium et de chlorure ferreux (liqueur Hunt et Douglas). On fait alors tourner l'agitateur, on élève température par un courant de vapeur d'eau et l'on fait pas l'acide sulfureux (produit par le grillage des pyrites et entra par un ventilateur). Cet acide sulfureux a pour but d'empê l'oxydation du chlorure ferreux par les matières oxydantes tenues dans le minerai. L'oxyde de cuivre du minerai se diss à la faveur du chlorure ferreux et le sulfure d'argent est conve en chlorure par le chlorure cuivrique, grâce à la présence chlorure de sodium.

$$2CuCl^2+Ag^2S+NaCl=2AgCl+NaCl+Cu^2Cl^2+S.$$

Après 5 heures d'agitation, on laisse reposer et l'on soutire liquide qu'on remplace par de l'eau ; on échauffe celle-ci pend 2 heures et on la soutire à son tour après quelque temps repos. On verse alors sur le minerai une solution d'hyposulfite chaux, on chauffe à 38° et on fait mouvoir l'agitateur pend 4 heures; on laisse déposer et on soutire la solution, qui re ferme l'argent; on renouvelle au besoin le traitement à l'hyp sulfite et on lave finalement avec de l'eau qu'on porte à 40°.

La liqueur renfermant le chlorure cuivreux, le chlorure sodium et le chlorure ferreux est traitée par le fer métallique fournit ainsi du cuivre de cément ; la solution elle-même e prête à servir à une nouvelle opération.

La solution d'hyposulfite, qui renferme l'argent à l'état d'h posulfite double d'argent et de chaux, est additionnée de sulfu de calcium qui précipite du sulfure d'argent et régénère l'hyp sulfite de chaux :

$$(2S^2O^3Ca+S^2O^3Ag^2)+CaS=Ag^2S+3S^2O^3Ca.$$

L'excès de sulfure ds calcium est transformé en hyposulfi par un courant de SO^2 et la solution est utilisée pour une no velle opération.

Le sulfure d'argent précipité, après avoir été lavé et séché, e soumis au grillage ; on fond l'argent, avec addition d'un fondan puis on coule.

Les frais de ce procédé, moins le broyage et la chloruration u minerai, sont environ de 30 francs par tonne (5 dollars 80.)

Sur la richesse de l'ammoniaque de diverses densités; par M. WACHSMUTH (1).

A l'occasion de certaines irrégularités qui s'étaient manifestées ans l'allure d'un appareil à glace, l'auteur a fait de nouvelles éterminations de la richesse en AzH^3 de l'ammoniaque aqueuse e diverses concentrations. Voici un extrait des résultats numéques de ces déterminations :

Densité à 12°.	AzH^3 par kilogr.	AzH^3 par litre.	1 litre représente un mélange de Eau en c. c.	AzH^3 liq. en c. c.
—	—	—	—	—
	gr.	gr.	cc.	cc.
0,870	384,4	334,5	535,5	464,5
0,875	365.7	320,0	555,0	445,0
0,880	347,2	305,5	574,5	425,2
0,885	329,4	289,4	593,6	406,4
0,890	311,6	277,3	612,7	387,3
0,895	294,4	263,4	631,6	368,4
0,900	277,3	249,5	650,5	349,5
0,905	260,9	236,1	668,9	331,1
0,910	244,9	222,8	687,2	312,8
0,915	229,2	209,7	705,3	294,7
0,920	213,4	196,3	723,7	276,3
0,925	198,2	183,3	742,2	257,8
0,930	182,9	170,1	759,9	240,1
0,935	167,9	157,0	778,0	222,0
0,940	152,9	143,7	796,3	203,7
0,945	138,5	130,0	814,2	185,8
0,950	124,2	118,0	832,0	168,0
0,955	110,5	105,5	849,5	150,5
0,960	97,0	93,1	866,9	132,1
0,965	83,5	80,5	884,5	115,5
0,970	70,2	68,0	902,0	98,0
0,975	57,7	56,2	918,8	81,2
0,980	45,3	44,3	935,7	64,3
0,985	33,1	32,5	952,5	47,5
0,990	21,0	20,7	969,3	30,7

(1) *Archiv der Pharmacie* (3), t. VIII, p. 510.

Sur les principes contenus dans la vanille naturelle; par MM. F. TIEMANN et W. HAARMANN (1).

Les auteurs ont fait connaître il y a quelque temps (t. XXV, p. 259) un procédé de dosage de la vanilline dans la vanille naturelle. Ils ont appliqué cette méthode à l'analyse d'un certain nombre d'échantillons de vanille.

Origine.		Vanille.
Mexique....	1. Qualité supérieure, récolté de 1873.	1,69 %
	2. » » » 1874	1,86
	3. » moyenne » »	1,32
Bourbon....	1. Qualité supérieure, » 1874	2,48
	2. » » » »	1,91
	3. » » » »	2,90
	4. » » » 1875	1,97
	5. » » » »	2,43
	6. » moyenne, » »	1,19
	7. » inférieure, » 1874	1,55
	8. » » » 1875	0,75
Java.....	1. Qualité supérieure, » 1873	2,75
	2. » moyenne, » 1874	1,56

Les meilleures qualités de vanille renferment de 1,5 à 2,5 % de vanilline; mais, ainsi que l'ont déjà montré les premières analyses, la qualité d'une vanille ne dépend pas toujours de sa teneur en vanilline.

Celle-ci doit donc être accompagnée quelquefois d'un principe qui influe sur son arome. Quelques chimistes ont annoncé que la vanille du Mexique renferme de l'acide benzoïque; les auteurs ont reconnu que l'acide qui accompagne la vanilline, et qui se trouve en même temps qu'elle dans l'extrait éthéré de la vanille, est l'acide vanillique (2).

Si, après avoir enlevé la vanille par le bisulfite de soude, on distille la solution éthérée provenant de l'épuisement de la vanille, il reste une masse résineuse et grasse, douée d'une odeur fade,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1287.

(2) Il n'est question ici que des vanilles non falsifiées; on sait que les gousses de vanille sont souvent saupoudrées d'acide benzoïque pour leur communiquer l'apparence des vanilles supérieures.

quelquefois rance et généralement un peu aromatique. Ce résidu renferme des matières grasses, car il fournit de l'acroléine par la distillation. Si on le saponifie par la potasse, il laisse une résine inattaquable par la potasse et répandant une odeur de castoreum lorsqu'on la chauffe. Tels sont les seuls corps présentant quelque odeur qui accompagnent la vanille, mais ils ne peuvent guère exercer d'influence sur l'arome de la vanille, la résine ne répandant de l'odeur que lorsqu'on la chauffe et la matière grasse n'ayant un goût de rance que dans les vanilles avariées.

Il n'en est pas de même pour le vanillon, originaire des Antilles. Cette variété présente plutôt l'odeur de l'héliotrope que celle de la vanille. La similitude de cette odeur avec celle des solutions étendues de pipéronal pouvaient faire supposer que ce corps, qui représente l'aldéhyde méthylène-protocatéchique, remplace la vanille ou aldéhyde méthylprotocatéchique. Néanmoins il n'en est rien et l'arome du vanillon est également dû à la vanilline (teneur de 0,4 à 0,7 °/₀ en moyenne). Seulement la vanilline qu'on en retire est accompagnée d'un corps oléagineux, constituant une autre aldéhyde, dont on peut la débarrasser par expression dans du papier. L'huile qui imprègne le papier présente l'odeur de l'essence d'amandes amères. L'acide vanillique retiré du vanillon renferme de même un autre acide, sans doute l'acide benzoïque.

L'odeur voisine de l'héliotrope, que présente le vanillon, résulte peut-être de la combinaison de l'odeur de la vanille et de celle de l'essence d'amandes amères ; cependant le mélange de ces deux corps ne présente l'odeur de l'héliotrope qu'après plusieurs mois. La pratique utilise du reste ce fait, car l'essence d'héliotrope est préparée artificiellement en parfumerie par le mélange de vanillon et d'essence d'amandes amères.

Le résidu des gousses de vanille épuisées par l'éther cède à l'eau une substance douceâtre, réduisant la liqueur cupropotassique et renfermant par conséquent du glucose. La solution aqueuse abandonne, par l'ébullition avec un peu d'acide sulfurique, une résine jaune qui résulte sans doute du dédoublement d'un glucoside.

Troisième addition. — Elle a trait à l'affinage des métaux isolés et peut s'appliquer aussi au traitement des minerais précieux de la Californie, de l'Australie, etc.

Les métaux sont placés dans des creusets en terre réfractaire, dans lesquels plonge jusqu'au fond un tube, également en terre réfractaire, par lequel on fait arriver, dans le métal en fusion, sous une couche de borax, les chlorures de nitrosyle produits par l'eau régale. Les chlorures volatils se dégagent et sont recueillis ou dirigés dans une cheminée ; l'or n'est pas volatilisé parce que son chlorure ne peut pas exister à la température de l'opération. Le chlorure d'argent reste dans le borax ; on le réduit par le fer.

110366. — *Incrustation, par la galvanoplastie, de l'or, de l'argent, du nickel, du platine et du cuivre dans le cristal, le verre, la porcelaine et la faïence.* — Bugnard, 23, rue Périer, à Levallois-Perret ; 19 novembre.

110373. — *Mélanges réfrigérants et procédés destinés à les produire.* — Freydier-Dubreuil, repr. par Paschal, à Cassel (Nord) ; 2 décembre.

L'auteur emploie un mélange de nitrates de potasse ou de soude et de nitrate d'ammoniaque à la place de ce dernier seul.

110376. — *Perfectionnements dans la fabrication des sulfates de soude et de potasse et dans la calcination des carbonates de soude et de potasse.* — Jones et Walsh, repr. par Sautter, 6, rue de l'Oratoire ; 18 novembre. (Brevet anglais.)

Nous avons rendu compte de ce procédé, d'après un article de M. Lunge. (Voir *Bulletin*, t. XXVI, p. 569.)

118395. — *Engrais ou produit chimique agricole fertilisant, constituant un engrais complet.* — Barré père, repr. par Desnos, 13, boulevard Saint-Martin ; 19 novembre.

110466. — *Préparation des minerais de fer carbonatés spathiques.* — Charrière et Cie, Allevard (Isère) ; 6 décembre.

Les minerais, au lieu d'être grillés à l'air, sont calcinés en vase clos pour chasser les principes volatils en évitant l'oxydation.

Clichy.—Imprimerie Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnières (4, 3-7.)
Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 16 FÉVRIER 1877.

Présidence de M. Debray.

M. William Roberts, chimiste, place du Panthéon, 11, est nommé membre résidant;

Sont nommés membres non-résidants :

MM. Felipe-Alonzo Paredes, officier du corps sanitaire de l'armée espagnole, Direccion general de Sanidad militar, à Madrid.

Frank Wilton, rédacteur de *The Monthly magazin of pharmacie*, 16, Cobman street, Londres, E. C.

M. Terreil donne lecture du rapport de la commission de vérification des comptes du trésorier pour 1876.

La Société adopte le rapport et vote à l'unanimité des remerciements à son trésorier, M. Caventou.

M. Cloez signale la présence du cuivre dans le sang des animaux sauvages.

M. F. Le Blanc rend compte d'un travail de M. Camille Vincent sur les principales réactions de la triméthylamine.

M. Magnier de la Source présente, au nom de MM. Cazeneuve, une note sur l'extraction rapide de la caféine.

M. Magnier de la Source communique au nom de MM. Paul Cazeneuve et A. Caillot une note sur un digesto-distillateur à déplacement continu pour l'extraction des principes immédiats en chimie organique.

M. de Clermont indique les réactions qui ont lieu lorsqu'on fait réagir les chlorhydrates d'éthylamine et d'amylamine sur les sulfocyanates alcalins.

M. E. Hardy a étudié en collaboration avec M. N. Gallois la

substance toxique, non azotée, que renferment les graines du *Strophantus hispidus*.

M. Chancel expose la méthode dont il fait usage pour la recherche et la détermination des principales matières colorantes employées pour falsifier les vins. L'auteur fait connaître ensuite des tables servant à la détermination des quantités d'alcool dans le vin.

M. Ferdinand Jean communique au nom de M. H. Pellet et au sien un procédé de dosage du chrome par liqueurs titrées; l'analyse par liqueurs titrées d'un mélange de sulfates alcalins et de sulfates terreux ; le titrage des pyrites de fer ; enfin un titrage de l'acide oxalique et des oxalates.

M. Maumené a observé une différence de structure moléculaire entre l'acide sulfurique récemment bouilli et refroidi et celui qui, après ébullition, est conservé pendant quelque temps. Cette différence se manifeste en mélangeant l'acide avec de l'huile d'olive et de l'eau, dont la température s'élève plus ou moins, selon que l'on fait usage de l'un ou de l'autre acides.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les platonitrites; par M. L.-F. NILSON (1).

Les recherches de M. Lang ont fait connaître déjà les platonitrites de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum, d'argent et de mercurosum.

M. Nilson a récemment fait connaître les platonitrites de presque tous les métaux. Ces sels, qu'on a obtenus par double décomposition, cristallisent en général très-bien.

L'évaporation des solutions des sels de glucinium, d'aluminium, de chrome, de fer et d'iridium, fournit sans dégagement d'acide nitreux, une série de sels d'une belle couleur rouge, que l'auteur nomme *diplatonitrites*.

(1) *Ofversigt K. Sv. Vetenchaps Akademiens förhendlingar*, 1876, n° 7, p. 23. — Suite de la correspondance de M. Cleve.

PLATONITRITES DES MÉTAUX MONOATOMIQUES.

1. *Le sel de potassium*, $K^2Pt4AzO^2$, cristallise en prismes hexagonaux, peu solubles dans l'eau froide. L'évaporation spontanée du sel fournit des tables contenant $2H^2O$. La combinaison hydratée a donné : 15,74 K; 39,53 Pt et 7,19H^2O au lieu de : 15,76; 39,90 et 7,26.

2. *Sel de rubidium*, $Rb^2Pt.4AzO^2$.— Le sel anhydre ressemble au sel potassique. Il peut aussi cristalliser avec $2H^2O$, en grandes tables rhombiques ou hexagonales. L'analyse du sel anhydre a donné : 30,85Rb; 35,65Pt au lieu de 30,89 et 35,82. Le sel hydraté contient : 28,76—28,82Rb; 33,31—33,44Pt et 6,25—6,34H^2O au lieu de 29,01; 33,63 et 6,11.

3. *Le sel de césium*, $Cs^2Pt.4HzO^2$. — Prismes incolores inaltérables à l'air, peu solubles dans l'eau froide. L'analyse a donné : 40,98Cs; 30,33Pt au lieu de 41,05 et 30,55.

4. *Sel d'ammonium*, $(AzH^4)^2Pt.4AzO^2$.— Il cristallise en grands prismes aplatis et hexagonaux, qui perdent la totalité de leur eau de cristallisation par dessiccation dans le vide. Trouvé : 43,26 Pt; 7,97H^2O au lieu de 43,61 et 7,93.

5. *Sel de thallium*, $Tl^2Pt.4AzO^2$. — Il cristallise en petits prismes fort brillants et très-peu solubles. Trouvé : 88,83—88,89Pt+Tl^2SO^4, 51,31—51,71Tl et 25,06—25,50Pt. Calcul : 88,86; 51,64 et 25,06.

6. *Sel de sodium*, $Na^2Pt.4AzO^2$. — Prismes aplatis solubles, inaltérables à l'air. Trouvé : 79,10Pt+Na^2SO^4; 10,64Na et 46,23Pt. Calcul : 79,44; 10,75 et 46,25.

7. *Sel de lithium*, $Li^2Pt.4AzO^2+3H^2O$. — Il forme de grands prismes brillants, qui sont un peu déliquescents et qui perdent la totalité de leur eau à 100°. Trouvé : 67,93Pt+Li^2SO^4; 3,10Li; 43,61Pt et 12,45H^2O. Calcul : 68,44; 3,11; 44,00; 12,00.

8. *Sel d'argent*, $Ag^2Pt.4AzO^2$. — Prismes obliques jaunâtres, très-peu solubles dans l'eau froide. Trouvé : 69,14; 69,22 et 69,28 Pt+Ag au lieu de 69,23.

9. *Diplatonitrite d'argent*, $Ag^2(Pt.2NO^2)^2O$.— En même temps que le sel précédent, on obtient en très-petite quantité une combinaison verte, insoluble, cristallisable en prismes microscopiques. L'analyse a donné : 75,00—75,28Ag+Pt; 27,32—27,69Ag et 47,31—47,96Pt au lieu de 75,37; 26,60 et 48,77.

PLATONITRITES DES MÉTAUX DIATOMIQUES.

10. *Sel de calcium*, $CaPt.4NO^2+5H^2O$. — Prismes minces et obliques, jaunâtres, inaltérables à l'air. Le sel perd la totalité de son eau de cristallisation à 100°. L'analyse a donné : 48,91—49,19Pt+CaO ; 8,03—8,04Ca ; 37,67—37,92Pt ; 18,19—18,20H^2O. Calcul : 49,61 ; 7,81 ; 38,67 et 17,58.

11. *Le sel de strontium*, $SrPt.4AzO^2+3H^2O$, cristallise en belles tables jaunâtres et brillantes, inaltérables à l'air. Le sel perd $2H^2O$ à 100°. Analyse : 65,36—65,56Pt+$SrSO^4$; 16,77—16,85Sr ; 37,10—37,16Pt et 6,91—6,99H^2O. Calcul : 65,81 ; 16,71 ; 37,82 et 6,88.

12. *Le sel de baryum*, $BaPt.4AzO^2+3H^2O$, ressemble au précédent, mais il perd toute son eau à 100°. Analyse : 75,24 Pt+$BaSO^4$, 9,04 H^2O. Calcul : 75,22 et 9,42.

13. *Sel de plomb*, $PbPt4AzO^2+3H^2O$. — Prismes volumineux, jaunâtres, inaltérables à l'air, perdant la totalité de leur eau à 100°. Analyse : 65,36 — 65,53Pt+PbO ; 32,41 — 32,75Pb ; 30,24—30,44Pt et 7,95—8,10H^2O. Calcul : 65,47 ; 32,19 ; 30,79 et 8,40.

14. *Sel de magnésium*, $MgPt.4AzO^2+5H^2O$.—Prismes allongés et brillants, inaltérables à l'air et à 100°. Analyse : 47,44—47,79Pt + $MgSO^4$; 4,60 — 4,71Mg ; 39,78 — 39,94Pt. Calcul : 47,98 ; 4,84 et 39,92.

15. *Sel de manganèse*, $MnPt.4AzO^2+9H^2O$. — Prismes d'une faible couleur rose, qui brunissent à l'air et à 100°, en perdant de l'acide nitreux. Analyse : 46,11—46,46Pt+Mn^3O^4 ; 9,12—9,19Mn et 33,43 – 33,69Pt. Calcul : 45,80, 9,18 et 33,06.

16. *Le sel ferreux* n'existe pas. La solution qu'on obtient par double décomposition entre le sulfate ferreux et le platonitrite de baryum se décompose même dans le vide.

17. *Sel de cobalt*, $CoPt.4AzO^2+8H^2O$.— Cristallise en prismes ou en tables volumineuses, d'une belle couleur rouge. Ils sont inaltérables à la température ordinaire, mais ils se décomposent à 100°. Nombres trouvés : 47,34—47,55Pt+Co^3O^4 ; 10,07—10,50Co et 33,26—33,45Pt. Calculé : 47,57 ; 10,09 et 33,85.

18. *Sel de nickel*, $NiPt.4AzO^2+8H^2O$.— Tables vertes, minces, mais assez volumineuses, inaltérables à l'air. Ce sel se décompose à 100°. Analyse : 46,24—46,29 Pt+NiO ; 10,38 Ni ; 33,04—33,09 Pt. Calcul : 46,67 ; 10,09 ; 33,85.

19. *Sels de cuivre*—1) *sel basique*, $3(CuPt4AzO^2)+CuO+18H^2O$. — La solution du sel neutre de cuivre dépose d'abord ce sel basique sous la forme d'aiguilles minces, d'un jaune d'or, décomposables par l'eau. Trouvé : 52,98Pt+CuO ; 14,29Cu, 35,09Pt au lieu de 52,41 ; 14,60 et 34,14.

2) *Le sel neutre*, $CuPt4AzO^2+3H^2O$, cristallise dans l'eau-mère du précédent en fines aiguilles vertes, solubles sans décomposition dans l'eau. Analyse : 55,37Pt+CuO ; 11,88Ca et 40,49 Pt. Calcul : 55,55 ; 12,71 et 39,64.

20. *Sel de zinc*, $ZnPt.4AzO^2+8H^2O$. — Tables très-volumineuses incolores. Analyse : 47,46—47,49Pt + ZnO ; 11,28 — 11,66 Zn et 32,93—33,43 Pt. Calcul : 47,21 ; 11,00 et 33,50.

21. *Sel de cadmium*, $CdPt.4AzO^2+3H^2O$.— Prismes obliques et volumineux, inaltérables à l'air. Trouvé : 59,37—59,39 Pt+CdO ; 20,88—20,95 Cd ; 35,43—35,53 Pt. Calcul : 59,49 ; 20,44 et 36,13.

22. *Sel mercurique*. — La décomposition du bichlorure de mercure par le platonitrite d'argent fournit du chlorure d'argent impur et une solution qui laisse déposer par l'évaporation spontanée un corps amorphe orangé, qu'on n'a pas analysé.

23. *Le sel mercureux*, $Hg^2Pt4AzO^2+Hg^2O+H^2O$ a été obtenu par M. Lang sous la forme d'un précipité blanc jaunâtre, composé de petits prismes.

24. *Sel de glucinium*, $Gl(Pt2AzO^2)^2O+9H^2O$. — La solution du sel neutre se décompose par la concentration, soit au bain-marie, soit dans le vide, et on obtient de petits cristaux rouges, peu solubles. Analyse : 55,40—55,62Pt+GlO ; 1,20—1,14Gl ; 52,12—52,30 Pt ; 7,58 Az, 15,00 H^2O. Calcul : 54,90 ; 1,20 ; 51,62 ; 7,29 et 14,08.

PLATONITRITES DES MÉTAUX HEXATOMIQUES.

25. *Sel d'aluminium* — A) $Al^2(Pt4AzO^2)^3+14H^2O$. — Par le sulfate d'aluminium et le sel de baryum, on obtient une solution qui, évaporée dans le vide, dépose des cristaux cubiques assez volumineux, inaltérables à l'air. Ils deviennent aisément rouges par la formation du sel suivant. Analyse : 47,81—47,82 Pt+Al^2O^3 ; 41,09—41,17 Pt et 3,56—3,59 Al. Calcul : 47,97 ; 40,88 et 3,78.

B) *Diplatonitrite d'aluminium*, $Al^2(OH)^2(Pt2AzO^2)^4O^2+10H^2O$. — Il a été obtenu en même temps que le sel A. Il forme de petites aiguilles rouges, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans

l'alcool. L'analyse du sel (séché à 100°) a donné : 61,08 $Pt+Al^2O^3$; 3,52 Al, 54,29 Pt au lieu de 61,26; 3,76 et 54,22.

26. *Diplatonitrite de chrome*, $Cr^2(OH)^2(Pt2AzO^2)^4O^2+24H^2O$. — Il ressemble au sel B d'aluminium. Trouvé : 53,05 $Pt+Cr^2O^3$; 44,63 Pt, 5,79 Cr et 18,49 H^2O. Calcul : 53,60; 44,93; 5,96; 18,38.

27. *Diplatonitrite de fer*, $Fe^2(Pt2AzO^2)^6O^3+3H^2O$. — Il ressemble au précédent. L'analyse a donné : 55,37 $Pt+Fe^2O^3$; 4,34 Fe; 49,18 Pt; 6,94 Az, 17,81 H^2O. Calcul : 55,25; 4,59; 48,69; 6,89; 17,70.

28. *Diplatonitrite d'indium*, $In^2(OH)^2(Pt2AzO^2)^4O^2+10H^2O$. — Aiguilles rouges minces, peu solubles dans l'eau froide. Analyse: 65,11 $Pt+In^2O^3$; 11,62 In; 48,61 Pt et 7,52 H^2O. Calcul : 65,33; 13,89; 48,51 et 7,72.

29. *Le sel d'yttrium* — A) $Y^2(Pt4AzO^2)^3+9H^2O$. — Cristallise en petits prismes jaunes, inaltérables à l'air, perdant 3 mol. H^2O à 100°. Analyse : 54,37—54,46 Y^2O^3+Pt, 12,43—12,48 Y, 38,54—38,70 Pt et 3,82—4,25 H^2O. Calcul : 55,23; 12,07; 39,93; 3,63.

B) $Y^2(Pt4AzO^2)^3+21H^2O$.— Les eaux-mères du sel précédent fournissent des cristaux volumineux, inaltérables à l'air et perdant $18H^2O$ à 100°. Nombres trouvés : 47,84 $Pt+Y^2O^3$; 33,08 Pt; 11,64 Y et 19,29 H^2O au lieu de 48,09; 34,88; 10,51 et 19,03.

30. *Sel d'erbium* — A) $Er^2(Pt4AzO^2)^3+9H^2O$. — Prismes orangés, ressemblant au n° 29, A. Le sel perd $6H^2O$ à 100°. L'analyse a donné : 59,09 $Pt+Er^2O^3$; 21,14 Er; 34,97 Pt et 6,55 H^2O. Calcul : 59,61; 20,68; 36,02 et 6,55.

B) $Er^2(Pt4AzO^2)^3+21H^2O$. — Ressemble au sel correspondant d'yttrium. Ce sel n a pas été analysé.

31. *Sel de cérium*, $Ce^2(Pt4AzO^2)^3+18H^2O$. — Cristallise en hexaèdres volumineux et jaunâtres, qui perdent $15H^2O$ à 100°. Analyse : 53,00—53,65 $Pt+CeO^2$, 15,54—15,94 Ce; 33,86—34,02 Pt; 15,25—15,64 H^2O. Calcul : 53,49; 15,81; 34,02 et 15,46.

32. *Sel de lanthane*, $La^2(Pt4AzO^2)^3+18H^2O$. — Ressemble au précédent. Il perd $15H^2O$ à 100°. Analyse : 51,71—52,57 $Pt+La^2O^3$; 15,70—16,00 La; 33,29—33,79 Pt et 17,30 H^2O. Calcul : 52,63; 15,90; 33,98 et 15,45.

33. *Le sel de didyme*, $Di^2(Pt4AzO^2)^3+18H^2O$, ressemble au précédent. Analyse : 67,03—67,34 Di^23SO^4+Pt; 16,45—16,70

ctive des graines de l'inée. Ses effets physiologiques sont les mêmes que ceux de l'extrait des graines de cette plante.

Quelques cristaux placés sous la peau de la patte d'une grenouille dont le cœur a été mis à nu, suspend les mouvements de cet organe après quelques minutes. Le ventricule s'arrête en systole, revenu sur lui-même, et complétement vide de sang.

L'animal, au moment où le cœur cesse de battre, possède encore toute sa vivacité ; il peut mouvoir ses membres et sauter avec agilité. Ce n'est qu'au bout d'un temps variable que les mouvements de locomotion et de respiration deviennent impossibles, par suite de l'interruption de la circulation dans les centres nerveux.

Les aigrettes qui surmontent les semences furent soumises au même traitement que les graines. On obtint des cristaux transparents et incolores, donnant toutes les réactions qui caractérisent les alcaloïdes. Cette substance, à laquelle nous nous proposons de donner le nom d'*inéine*, placée sous la peau de la patte d'une grenouille dont le cœur a été mis à nu, n'en a pas arrêté les mouvements.

Ces recherches ont été faites dans les laboratoires de MM. Regnauld et Vulpian.

Action de l'acide chlorochromique sur les matières organiques ; par M. A. ETARD.

Les formules de décomposition de l'acide chlorochromique, par l'eau et par la chaleur :

$$CrO^2Cl^2 + H^2O = CrO^3 + 2HCl$$
$$2CrO^2Cl^2 = Cr^2O^3 + O + Cl^4$$

montrent que ce corps peut agir comme chloroxydant. En effet, il réagit très-vivement sur la plupart des produits organiques et présente le grand avantage physique d'être soluble dans les liquides huileux que les oxydants ordinaires ne mouillent pas ; il peut, grâce à cette circonstance, les attaquer aisément. Ces considérations m'ont donné l'idée d'étudier les produits de la réaction de l'acide chlorochromique sur divers corps, et, particulièrement, sur les carbures.

L'hydrure d'hexyle, en grand excès, peut être traité par des

additions successives de petites quantités de réactif sans danger d'explosion. On traite par l'eau, qui laisse surnager l'excès d'hydrure d'où on sépare par distillation fractionnée, un liquide bouillant entre 145° et 150° et qui fournit à l'analyse les nombres suivants:

$$C=53,9 \quad H=8,4 \quad Cl=25,7$$

Ces nombres conduisent à la formule $C^6H^{11}OCl$ qui serait, d'après quelques-unes de ces réactions, celle d'une acétone chlorée. Il ne se fait pas de combinaison avec le bisulfite; l'azotate d'argent ammoniacal est légèrement réduit. Les rendements sont faibles. Les sels de chrome, solubles dans l'eau, contiennent de petites quantités d'acides de la série grasse.

Le toluène, traité par l'acide chlorochromique (100 p. de toluène, 50 p. CrO^2Cl^2), à froid, puis débarrassé des produits chromiques par l'eau, fournit, à la distillation un liquide bouillant régulièrement de 176° à 180° et qui est un mélange d'essence d'amandes amères C^7H^6O et de chlorure de benzyle C^7H^7Cl, qui ont été séparés, l'un à l'état de benzaldéhyde-sulfite de sodium, l'autre à l'état de chlorhydrate de tribenzylamine.

Le chlore contenu dans l'acide chlorochromique peut produire, à froid, un composé que le chlore libre ne produit que dans la vapeur chauffée à 111° : le chlorure de benzyle.

L'acide acétique, en excès, n'est attaqué qu'en vase clos à 100°. On ouvre de temps à autre le matras pour laisser dégager le chlore libre qui, contre toute attente, se dégage abondamment dans cette réaction. Il ne se forme pas de chlorure d'acétyle. Indépendamment du chlorure de chrome, il se fait un sel vert cristallisant facilement et qui contient le chrome sous ses deux états: acide et basique.

L'analyse de ce sel lui assigne la formule :

$$Cr^2O^7 < \begin{matrix} Cr^2(C^2H^3O^2)^5 \\ Cr^2(C^2H^3O^2)^5 \end{matrix} + 8H^2O$$

d'un acétochromate de chrome hydraté, sel analogue aux acétonitrates, dans lesquels il se transforme par l'action de l'azotate d'argent, avec lequel il donne un précipité rouge de bichromate d'argent :

$$Cr^2O^7 2[Cr^2(C^2H^3O^2)^5] + 2AzO^3Ag = 2[AzO^3Cr^2(C^2H^3O^2)^5] + Cr^2O^7Ag^2$$

La potasse donne un acétate basique $Cr^2(OH)(C^2H^3O^2)^5$ et du bichromate $Cr^2O^7K^2$.

Recherches chimiques sur les ferments contenus dans les végétaux, et sur les effets produits par l'oxydation du fer sur les matières organiques ; par M. C. KOSMANN.

J'ai découvert un ferment soluble dans une grande quantité de plantes; il possède les propriétés qui vont être décrites ; je l'ai cherché et trouvé dans un grand nombre de familles de végétaux, depuis les plus basses jusqu'aux plus élevées, savoir : Spirogyra inflata, Conferva fontinalis, avril et octobre ; Variolaria amara, Usnea florida, Parmelia perlata ; Parmelia parietina; Pelligera canina; Agaricus esculentus ; Agaricus pascuus ; Agar. Rambetta; Boletus aereus ; Polyporus lævis; Barbula muralis, Bryum pulvinata ; Hypum crista castrensis ; Hyp. velutinum ; Hyp. triquetrum ; Avena pubescens, Triticum pinnatum ; écorces vertes de quinquina gris de loxa ; racines sèches de Gentiana lutea; petits pois verts privés de leurs gousses ; gousses vertes des mêmes pois ; pois secs blancs, les trois du pisum salivum. Milligramme de ferment sec de ces derniers suffisait pour intervertir 1 gramme de sucre de canne ; l'intérieur du tubercule de pomme de terre, pelure de pomme de terre; jeunes feuilles de Scopolia carniolica ; jeunes feuilles de Chelidonium majus; feuilles de digitale pourprée avant et sur le déclin de la floraison ; bourgeons de Rosa canina, de Prunus cerasus, de Prunus spinosa, de Amygdalus communis, de Crataegus oxyacantha, corolles et ovaires de Cornus sanguinea ; racines, feuilles et corolles de Primula veris ; bourgeons de Fraxinus excelsior, de Salix viminalis; écorces et feuilles fraîches de Salix fragilis ; bourgeons d'Ulmus campestris, de Populus nigra, de Pop. fastigiata ; feuilles de Quercus robur ; bourgeons de Betula alba, de Fagus sylvatica, de Carpinus betulus ; feuilles de Juglans regia, ovaires et stigmates de Corylus avellana; feuilles de Lactuca virosa.

Pour obtenir le ferment de ces plantes, je les coupe en petits morceaux à l'état frais ou sec et les traite par l'eau froide pendant 12 heures, le maceratum exprimé et filtré est évaporé au quart, à 30°, puis additionné de 3 fois son volume d'alcool de 90 °/₀. Le précipité blanc ainsi obtenu est recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool et redissous dans une petite quantité d'eau ; il reste de l'albumine végétale insoluble.

Le solutum filtré est de nouveau précipité par le triple d'alc enfin le ferment recueilli sur un filtre est lavé à l'alcool, séché sur une plaque de verre à 20° centigrades. Dess ainsi, il est conservé dans un flacon bouché. Ce ferment se présente sous forme de grains amorphes, translucides, lég ment brunâtres, insipides, solubles dans l'eau, ne bleuissant par l'iode, décomposables par l'ébullition, et contenant de l'a Souvent, au lieu de dessécher le ferment, on se servait d solution aqueuse, filtrée, limpide, incolore pour opérer l'in version du sucre, la décomposition de l'amidon ou le dédou ment d'un glucoside.

Je vais maintenant décrire comment agit le ferment vég sur le sucre de canne, l'amidon et les glucosides ; pour ce nier, je choisirai la salicine pure, cristallisée ; le ferment qu choisirai est celui du Triticum pinnatum : le solutum aqu filtré du ferment nouvellement précipité par l'alcool est par en 3 parties égales, équivalant chacune à environ 2 à 3 m grammes de ferment sec. L'une est mise en contact avec 1, 2 grammes de sucre de canne ou sucre candi et laissée exp à l'air à 25° centigrades. Après 24 heures, l'interversion est t prononcée, après 3 à 4 jours, elle est presque complète : le s tum, qui s'est troublé par le ferment devenu insoluble, est a évaporé à 30° centigrades. Il laisse un sirop blanc de gluc réduisant avec la plus grande facilité la liqueur de Fehling, tallisant quelquefois en groupes hémisphériques.

Le deuxième partie du solutum de ferment est mise en cor avec 2 grammes d'amidon cru pulvérisé, ou bien avec une qu tité correspondante d'empois ; après 48 heures, l'empois en grande partie réduit en dextrine et glucose ; quant à l'am cru, il lui fallait 3 à 4 jours pour être converti partiellement dextrine et glucose ; à 36°, la conversion marche plus rap ment. La liqueur d'amidon cru ou cuit, délayée dans un d'eau, filtrée et évaporée, laisse un enduit composé de dext et de glucose qui, traité par l'alcool, cède à celui-ci le gluc il reste la dextrine molle insoluble ; cette dernière réduit éne quement la liqueur de Fehling en brun, le glucose la rédui jaune, ce dernier forme $^1/_3$ à $^2/_3$ du produit total, quelqu le tout.

La troisième partie du solutum du ferment est mise en tact avec de la salicine dans les mêmes conditions ; après 48

sus, le dédoublement se prononçait avec évidence, et après 8 jours, l'action décomposante du ferment était presque complète; en même temps, le ferment d'abord dissous se décomposait à son tour et se déposait en flocons, entraînant dans sa décomposition celle du glucoside en glucose et en saligénine; lorsqu'elle paraissait complète, on évaporait la liqueur, le résidu liquide était traité par l'éther pur, qui dissolvait la saligénine, laquelle, par l'évaporation de l'éther, cristallisait sous forme de rhomboèdres très-aplatis, blancs, très-brillants, se colorant en beau bleu par le chlorure ferrique. La liqueur privée de saligénine était évaporée et laissait un enduit composé de glucose, réduisant énergiquement la liqueur de Fehling. Les deux produits du dédoublement de la salicine étant ainsi mis en évidence, il ne reste plus de doute sur l'action énergique de transformation du ferment végétal que j'ai découvert.

Ce modus faciendi et les résultats obtenus s'appliquent à tous les ferments des plantes phanérogames et cryptogames que j'ai mises en expérience. Les détails suivants sur la digitale pourpre me paraissent cependant dignes d'attention : les feuilles de digitale, cueillies avant la floraison et séchées, fournirent 31,58 pour mille de ferment digitalique sec qui, à la dose de 2 milligrammes, décompose le sucre de canne, l'amidon, et la digitaline énergiquement, ce dernier en glucose et en digitalirétine; les feuilles cueillies sur le déclin de la floraison de la digitale, ne donnèrent que 3 pour mille de ferment sec; or, le macéré aqueux de ces dernières, d'où fut précipité le ferment par l'alcool, ayant été évaporé à 30°, s'est pris en une masse brune remplie de grains cristallins, très amers, qui fut reprise par l'alcool de 90 °/₀. L'alcool ayant été évaporé, le résidu sirupeux fut traité par le chloroforme, qui se chargea d'une matière soluble et laissa par évaporation une digitaline onctueuse extrêmement amère. Cette opération réitérée au moyen du chloroforme, donna une seconde portion de digitaline onctueuse qui, réunie à la première, fournit 0,78 pour mille de feuilles de digitale au déclin de la plante.

Cette digitaline fut traitée par l'eau froide, une partie s'y est dissoute et une partie A resta insoluble; le solutum aqueux évaporé à 30°, laissa un enduit jaune, très-amer, de digitaline soluble qui, traitée à 40° par l'acide chlorhydrique donne la belle coloration verte que l'on sait; bouillie avec ClH dilué pendant une

demi-heure, elle laisse séparer un dépôt de digitalirétine, tandis que le solutum chlorhydrique neutralisé contient du glucose réducteur de la liqueur de Fehling. Mais la partie insoluble A, qui forme environ $^1/_3$, se dissout dans l'alcool de 90 °/₀, le soluté, par l'évaporation, laisse un enduit amorphe de digitaline insoluble très-amère, jouissant du caractère commun à ces deux digitalines, soluble et insoluble, de se colorer en beau vert par Cl H à 40° de même que, bouillie pendant une demi-heure avec de l'acide sulfurique étendu, elle se dédouble en digitalirétine et glucose. Ce mode d'opérer pour obtenir la digitaline d'un macéré froid concentré de digitale, privé de son ferment, à l'aide du chloroforme, démontre que ce glucoside se trouve dans la plante à l'état libre et non à l'état de combinaison comme certains observateurs le pensaient.

D'après les faits précédents, il paraît que ce ferment ou cette diastase végétale est un principe général, commun à toutes les plantes et qui joue un grand rôle dans la formation des principes immédiats et leurs métamorphoses dans l'intérieur du tissu organisé ; je le regarde comme un moteur universel dans le règne végétal, qui se développe en même temps que la cellule et qui est probablement sécrété par le protoplasma.

L'ébranlement chimique qui se manifeste dans la décomposition du ferment et qui se communique à l'amidon, au sucre, aux glucosides, n'est pas un fait isolé et spécial au ferment ; en effet, le même fait se répète dans l'action chimique qui s'effectue lors de l'oxydation du fer au contact de l'air et de l'eau.

Je ne puis mieux faire que de reproduire ici cette deuxième série d'expériences que j'ai entreprises :

1° De l'amidon cru pulvérisé fut mis en contact avec de l'eau, un cylindre de cuivre et 3 lames de fer à 22° centigrades. Après 17 heures, une partie de l'amidon était convertie en dextrine et en glucose, après 2 jours, elle avait augmenté, en même temps la liqueur se remplissait d'oxyde de fer hydraté ; filtrée et évaporée après 15 jours, cette liqueur donnait un résidu que l'alcool séparait en glucose soluble et en dextrine insoluble dans cet agent, $^1/_3$ environ du premier et $^2/_3$ du second ; ce dernier réduisait la liqueur de Fehling en brun ; la glucose la réduisait en jaune et était incristallisable et sirupeuse ;

2° Je plaçai de l'amidon cru avec de l'eau et 2 lames de fer dans un verre au contact de l'air. Après 17 heures, le fer était

oxydé à sa surface mouillée hors de l'eau, en même temps apparaissait la glucose dans l'eau; après 3 jours, abondance de glucose, le liquide se remplit d'oxyde de fer hydraté; après 21 jours on filtre et évapore, le liquide évaporé développe une forte odeur d'acide butyrique et dépose de l'oxyde ferrique. En faisant agir de l'alcool sur le résidu de l'évaporation, on enlève la glucose, il ne reste qu'une trace de dextrine; cette glucose est sirupeuse et puissante réductrice de la liqueur de Fehling, elle contient un peu d'acide butyrique, qui se manifeste par sa réaction acide, sa forte odeur et par les taches de graisse qu'il forme sur le papier.

Ainsi, le fer métallique, en s'oxydant a converti l'amidon en dextrine, en glucose et en un acide de la série grasse, l'acide butyrique; le fer mouillé s'oxydant à la surface de l'eau, entraîne la décomposition de l'amidon; la glucose formée dans le liquide cède au fer réducteur dans l'intérieur de la liqueur une partie de son oxygène, de l'acide butyrique est engendré suivant l'équation :

$$2C^6H^{12}O^6 = 3C^4H^8O^2 + 6O :$$

Glucose. Ac. butyrique.

l'oxygène se fixe sur 2Fe, et tout cela par l'ébranlement chimique, produit dans l'intérieur de la masse par l'oxydation du fer à la surface de l'eau, au contact de l'air, et communiquée à l'amidon. Cette action a donc une grande analogie avec celle que détermine le ferment chimique sus-mentionné.

Une expérience semblable avec l'empois donna les mêmes résultats, seulement l'action était plus énergique, plus prompte et sans formation d'acide butyrique.

Mais il y a plus : de la salicine cristallisée, de l'eau et 2 lames de fer furent mises en contact à 22°. Après 24 heures, il y eut présence de glucose dans le liquide; après 50 heures, la glucose était fortement augmentée, beaucoup d'oxyde ferrique hydraté s'était déposé. Après 13 jours, le liquide évaporé laissa un résidu, lequel, traité par l'éther pur, lui céda la saligénine, dont une petite portion s'était groupée en prismes fins sur l'oxyde ferrique tapissant la lame de fer, et dont l'éther la sépara; cette saligénine bleuissait par le chlorure ferrique et était d'ailleurs bien caractérisée par toutes ses propriétés; le résidu insoluble dans l'éther, étant dissous et le soluté aqueux filtré, laissa une masse de glucose qui réduisait puissamment le réactif Fehling. La

salicine fut ainsi dédoublée en saligénine et en glucose par travail chimique de l'oxydation du fer communiqué au glu side.

Une autre expérience semblable faite avec la salicine donna mêmes résultats, avec cette différence qu'il y eut encore prod tion d'acide butyrique, engendré par le fer réducteur aux dép de la glucose, suivant l'équation ci-dessus. En mettant en c tact 2 lames de fer, de l'eau et du sucre de canne blanc, obtenu un beau sirop jaune d'or, très-ferrugineux, c'est du glu sate de fer engendré sous l'influence de l'oxydation du fer contact de l'air et qui s'est ensuite dissous dans le sirop du su restant.

Je me propose de continuer mes recherches sur le mê sujet.

Sur quelques dérivés glycériques ; par M. HANRIOT.

J'ai depuis quelque temps entrepris l'étude de dérivés gly riques; ces études sont encore peu avancées et c'est pour pren date que je publie les résultats déjà obtenus.

La monochlorhydrine de la glycérine, qui m'a servi de p de départ, a été préparée de la façon suivante :

La glycérine, desséchée à 200° et saturée d'acide chlorhydri sec, est chauffée pendant 100 heures au bain-marie en ma scellés. Au bout de ce temps le liquide est formé de monochl hydrine et d'un excès de glycérine; il ne se produit pas sensi ment de dichlorhydrine.

Le produit, à peine acide, est distillé dans le vide au bain-ma aussi longtemps que le liquide qui passe présente une réact acide; on achève ensuite la distillation à feu nu, en recueillant portions entre 130° et 170° sous une pression de quelques ce mètres; après plusieurs rectifications, la monochlorhydrine pa à 159° sous une pression de 10 centimètres de mercure.

Il est très-important de ne pas commencer la distillation à f nu en présence d'acide chlorhydrique libre, car sous son i fluence la glycérine et la monochlorhydrine s'unissent très-fa lement pour former des composés polyglycériques, ainsi que montrent les résultats suivants :

J'ai distillé deux portions d'un même mélange de monochlorhydrine et de glycérine en proportions égales; l'une d'elles avait été saturée d'acide chlorhydrique, la proportion de matière ne bouillant plus à 210° dans le vide s'est élevée à 8 °/₀ dans le liquide neutre et à 26 °/₀ dans le liquide acide.

La monochlorhydrine ainsi obtenue est un liquide incolore, peu épais, d'une densité 1,338 à 0°, soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther, distillant sans aucune décomposition à 150° sous une pression de 10 centimètres de mercure à 215° à la pression ordinaire; mais dans ce cas le liquide s'altère; il reste un résidu noir et le liquide distillé est acide. Le dosage de chlore m'a donné Cl=32,12. Théorie Cl=32,13.

J'ai ajouté 1 partie de monochlorhydrine dans une solution à 1/2 d'une partie de cyanure de potassium dans 3 parties d'eau; le mélange s'échauffe, entre en ébullition, et après refroidissement, il se sépare des cristaux de chlorure de potassium. Le liquide surnageant est mélangé à de l'acide chlorhydrique étendu et chauffé pendant 6 heures, puis évaporé au bain-marie. L'alcool dissout dans le résidu une matière brune, et laisse le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque. La matière dissoute par l'alcool est plusieurs fois évaporée et reprise par l'alcool absolu, puis finalement la solution alcoolique est additionnée d'éther, qui précipite des impuretés et une petite quantité de l'acide produit. La solution éthérée est évaporée; le résidu décoloré en solution aqueuse par le noir animal et évaporé dans le vide, laisse un liquide épais, à peine jaunâtre, fortement acide et répondant à la formule $C^4H^8O^4$.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	40,00	40,42
H..... ..	6,66	6,63

Cet acide donne des sels difficilement cristallisables; il ne précipite pas par l'acétate de plomb. Il perd de l'eau avec la plus grande facilité, pour former un anhydride comparable à la lactide et qui n'a plus de propriétés acides. On est donc forcé d'évaporer les solutions de cet acide dans le vide, la perte d'eau se produisant à 100°; du reste cet anhydride, laissé en contact avec un excès d'eau, s'hydrate de nouveau, mais toujours incomplétement.

Sel de sodium. — Le sel de sodium cristallise en prismes contenant de l'eau de cristallisation qu'ils perdent dans l'air sec

salicine fut ainsi dédoublée en saligénine et en glucose par le travail chimique de l'oxydation du fer communiqué au glucoside.

Une autre expérience semblable faite avec la salicine donna les mêmes résultats, avec cette différence qu'il y eut encore production d'acide butyrique, engendré par le fer réducteur aux dépens de la glucose, suivant l'équation ci-dessus. En mettant en contact 2 lames de fer, de l'eau et du sucre de canne blanc, j'ai obtenu un beau sirop jaune d'or, très-ferrugineux, c'est du glucosate de fer engendré sous l'influence de l'oxydation du fer au contact de l'air et qui s'est ensuite dissous dans le sirop du sucre restant.

Je me propose de continuer mes recherches sur le même sujet.

Sur quelques dérivés glycériques ; par M. HANRIOT.

J'ai depuis quelque temps entrepris l'étude de dérivés glycériques ; ces études sont encore peu avancées et c'est pour prendre date que je publie les résultats déjà obtenus.

La monochlorhydrine de la glycérine, qui m'a servi de point de départ, a été préparée de la façon suivante :

La glycérine, desséchée à 200° et saturée d'acide chlorhydrique sec, est chauffée pendant 100 heures au bain-marie en matras scellés. Au bout de ce temps le liquide est formé de monochlorhydrine et d'un excès de glycérine ; il ne se produit pas sensiblement de dichlorhydrine.

Le produit, à peine acide, est distillé dans le vide au bain-marie, aussi longtemps que le liquide qui passe présente une réaction acide ; on achève ensuite la distillation à feu nu, en recueillant les portions entre 130° et 170° sous une pression de quelques centimètres ; après plusieurs rectifications, la monochlorhydrine passe à 159° sous une pression de 10 centimètres de mercure.

Il est très-important de ne pas commencer la distillation à feu nu en présence d'acide chlorhydrique libre, car sous son influence la glycérine et la monochlorhydrine s'unissent très-facilement pour former des composés polyglycériques, ainsi que le montrent les résultats suivants :

J'ai distillé deux portions d'un même mélange de monochlorhydrine et de glycérine en proportions égales; l'une d'elles avait été saturée d'acide chlorhydrique, la proportion de matière ne distillant plus à 210° dans le vide s'est élevée à 8 °/₀ dans le liquide neutre et à 26 °/₀ dans le liquide acide.

La monochlorhydrine ainsi obtenue est un liquide incolore, neutre, épais, d'une densité 1,338 à 0°, soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther, distillant sans aucune altération à 159° sous une pression de 10 centimètres de mercure et à 213° à la pression ordinaire; mais dans ce cas le liquide s'altère; il reste un résidu noir et le liquide distillé est acide. Le dosage de chlore m'a donné Cl=32,12. Théorie Cl=32,13.

J'ai ajouté 1 partie de monochlorhydrine dans une solution à 50° d'une partie de cyanure de potassium dans 3 parties d'eau; le mélange s'échauffe, entre en ébullition, et après refroidissement, il se sépare des cristaux de chlorure de potassium. Le liquide surnageant est mélangé à de l'acide chlorhydrique étendu et chauffé pendant 6 heures, puis évaporé au bain-marie. L'alcool dissout dans le résidu une matière brune, et laisse le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque. La matière extraite par l'alcool est plusieurs fois évaporée et reprise par l'alcool absolu, puis finalement la solution alcoolique est additionnée d'éther, qui précipite des impuretés et une petite quantité de l'acide produit. La solution éthérée est évaporée; le résidu décoloré en solution aqueuse par le noir animal et évaporé dans le vide, laisse un liquide épais, à peine jaunâtre, fortement acide et répondant à la formule $C^4H^8O^4$.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	40,00	40,42
H.....	6,66	6,63

Cet acide donne des sels difficilement cristallisables; il ne précipite pas par l'acétate de plomb. Il perd de l'eau avec la plus grande facilité, pour former un anhydride comparable à la lactide et qui n'a plus de propriétés acides. On est donc forcé d'évaporer les solutions de cet acide dans le vide, la perte d'eau se produisant à 100°; du reste cet anhydride, laissé en contact avec un excès d'eau, s'hydrate de nouveau, mais toujours incomplétement.

Sel de sodium. — Le sel de sodium cristallise en prismes contenant de l'eau de cristallisation qu'ils perdent dans l'air sec

à cheval sur 110 et va sensiblement de 108 à 115; l'autre, moins foncée que la précédente, va de 121 à 128.

La solution alcaline normale d'hématine donne une bande qui va de 90 à 100.

Si l'on n'a ajouté qu'une faible quantité d'hydrosulfite et si on opère rapidement, on peut, par agitation à l'air, ramener la teinte dichroïque des solutions alcalines d'hématine et même sensiblement, quoique plus faible, la bande spectrale 90-100. Mais, généralement, l'action de l'hydrosulfite a été assez profonde pour régénérer par agitation à l'air, non plus la teinte dichroïque, mais une teinte jaune rougeâtre, qui ne donne aucune bande d'absorption.

Ces faits peuvent avoir leur importance en médecine légale, lorsque la tache de sang est vieille ou altérée et ne peut donner les bandes de l'hémoglobine. On traitera la tache par l'eau ammoniacale bouillante et l'on ajoutera une goutte d'hydrosulfite dans le tube à examen spectroscopique. Nous avons remarqué qu'une trace d'hématine en solution alcaline, qui donne difficilement la bande si connue, vu la dilution de la liqueur, laisse apparaître énergiquement au contact de l'hydrosulfite la bande 108-115. Une remarque importante que nous avons faite dans l'action de l'hydrosulfite de soude sur les solutions alcalines d'hématine, c'est qu'il faut éviter l'emploi d'un excès d'hydrosulfite, sous peine de voir le liquide se troubler et déposer des flocons de matière colorante, probablement un produit de réduction avancée.

Ajoutons que les faits que nous venons d'exposer concordent très-sensiblement avec les observations de Stokes, qui datent de 1864, sur l'hématine réduite (1).

Société chimique de Saint-Pétersbourg. — Séance du 25 mars 7 avril 1876. — Correspondance du 8/20 février 1877, par Mlle J. LERMONTOFF (2).

M. Beilstein annonce en son nom, et en celui de M. Kourbatoff, que l'on obtient à l'aide de la métachloracétanilide deux nitro-

(1) *Philosoph. Magaz.*, vol. XXVIII, année 1864, f. 396.

« Like hematocrystalline reduced, hematine is oxydised by shaking of its solution with air. »

(2) Cette correspondance commence par la séance du 7/15 mars 1876 de la Société chimique de Saint-Pétersbourg. Les travaux qu'elle signale ayant déjà été publiés ici, nous ne les reproduirons pas. (*Rédaction.*)

chloranilines. Nous avons rendu compte de ces recherches. (*Voy.* t. XXVII, p. 30.)

M. Wischnegradsky entretient la Société des résultats de ses recherches sur les différents isomères de l'amylène.

Si l'on traite l'amylène liquide commercial par de l'acide sulfurique, on remarque que la moitié passe en dissolution, en formant l'acide sulfamylique qui, par l'action de l'eau et des alcalis, se convertit en diméthyléthylcarbinol $(C^2H^5)(CH^3)^2.C.OH$. Cette réaction fournit le meilleur procédé pour la préparation de cette dernière substance. La partie non soluble dans l'acide sulfurique consiste principalement en hydrure d'amylène contenant 20 % à peu près d'un nouvel amylène isomère. L'action de l'acide iodhydrique et de l'oxyde de plomb hydraté sur cet amylène produit un alcool qui, d'après ses propriétés et ses produits d'oxydation, est le méthylisopropylcarbinol.

Ces résultats font présumer que l'amylène extrait de la partie non soluble dans l'acide sulfurique doit avoir la constitution de l'éthyl-allyle de M. Wurtz :

$$\begin{array}{l} CH(CH^2.CH^2.CH^3) \\ \| \\ CH^2 \end{array}$$

ou bien celle du méthyléthyléthylène de MM. Wagner et Saytzeff :

$$\begin{array}{l} CH(CH^2.CH^3) \\ \| \\ CH(CH^3) \end{array}$$

La dernière supposition semble être la plus plausible, quand on considère que l'amylène bouillant à 25°, obtenu par MM. Erlenmeyer et Flavitsky, étant traité par de l'acide iodhydrique et de l'oxyde de plomb, donne naissance à un alcool tertiaire et non à un alcool secondaire, comme le suppose M. Flavitsky.

M. Borodine fait une communication relativement à un nouvel appareil pour le dosage de l'urée dans l'urine par l'hypobromite de soude. Cette méthode permet d'opérer avec des quantités minimes et donne des résultats très-exacts.

M. Menschoutkine expose ses travaux sur l'acide tartronamique :

$$CH(OH\left\{\begin{array}{l} CO.H^2Az \\ COOH. \end{array}\right.$$

Cet acide s'obtient en traitant pendant plusieurs heures le dialurate de soude par l'eau bouillante. C'est une substance cristal-

lisée, qui se présente sous la forme de longs prismes incolores et transparents ; chauffée à son point de fusion (160°), elle se décompose. Quoique les propriétés physiques de cet acide soient à peu près les mêmes que celles de l'acide amidomalonique représenté par la même formule empirique, plusieurs de ses réactions indiquent pourtant que ces deux substances ne sont point identiques. Ainsi, l'acide tartronamique, étant chauffé à 100°, se décompose avec dégagement d'acide carbonique, mais ne donne point de glycocolle, tandis que l'acide amidomalonique se dédouble dans les mêmes circonstances, selon l'équation :

$$CH(AzH^2)(COOH)^2 = CH^2(AzH^2)(COOH) + CO^2$$

D'un autre côté, l'acide amidomalonique, étant traité par l'iode, se transforme facilement en acide mésoxalique :

$$CH(AzH^2)(COOH)^2 + H^2O + I^2 = CO(COOH)^2 + IH + IAzH^4.$$

L'acide tartronamique n'est nullement attaqué par l'iode dissous dans l'iodure de potassium.

Les produits de décomposition de l'acide tartronamique sont : l'acide glycolique, l'acide carbonique et l'ammoniaque. Ces indications sont suffisantes pour en préciser la constitution.

L'acide tartronamique forme des sels cristallisables, dont plusieurs sont décrits par l'auteur.

M. Netschaeff propose l'eau de chlore et le chlorure de chaux, comme moyen de désinfection des wagons employés pour le transport du pétrole.

M. Netschaeff expose ensuite quelques problèmes stœchiométriques.

SÉANCE DU 25 MAI/7 JUIN 1876.

M. Latschinoff expose à la Société les résultats des recherches faites par M. W. Valitzky, sur la nature chimique de la cholestérine extraite du cerveau.

La cholestérine, ainsi que son chlorure $C^{20}H^{43}Cl$ est, en général, peu susceptible de réactions nettes. L'acétate de cholestéryle de M. Berthelot n'a pu être obtenu par l'action des acétates sur le chlorure cholestérique. Une solution alcoolique d'ammoniaque ne donne pas l'amine correspondante, mais on obtient, comme produit de la réaction, une substance de la formule $C^{26}H^{42})^2ClH$. L'action de l'éthylate de sodium sur le chlorure cho-

[redacted]térique donne lieu à la formation d'un hydrocarbure $C^{26}H^{42}$, fusible à 80°; cette même substance a été obtenue par l'action de l'acide iodhydrique sur la cholestérine. La réduction de $C^{26}H^{43}Cl$, par l'amalgame de sodium, produit un hydrocarbure $C^{26}H^{44}$, qui forme de minces lamelles cristallines, fusibles vers 90°.

L'auteur croit pouvoir conclure de ces faits que la cholestérine possède une certaine analogie avec les hydrates de terpènes, et le chlorure cholestérique avec les chlorhydrates de terpènes.

M. P. Latschinoff annonce qu'il a obtenu, comme produit principal de l'oxydation de la cholestérine, au moyen du permanganate de potassium, l'acide $C^{26}H^{42}O^7$, dont les sels alcalins sont les seuls solubles. Les sels des autres métaux sont amorphes et insolubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, mais solubles dans la benzine.

M. N. Kajander fait connaître en son nom, et au nom de M. D. Mendeleeff, un travail sur le coefficient de dilatation des gaz ayant des densités différentes. La dépendance entre le coefficient de dilatation et le poids moléculaire, déduite des données de M. Regnault pour le coefficient de dilatation à volume constant, se retrouve aussi dans ce cas.

Pour les gaz possédant des poids moléculaires égaux, les coefficients de dilatation sont aussi égaux. Avec l'augmentation des poids moléculaires, le coefficient de dilatation augmente aussi. Cette loi a été vérifiée pour les gaz : H^2, CO, Az^2, CO^2, Az^2O, SO^2, et pour l'air atmosphérique, leurs poids moléculaires varient entre 2 et 6,4. Les expériences avec BrH et $SiFl^4$ n'ont pas donné de résultats concluants, ces gaz éprouvant une certaine décomposition.

M. D. Payloff fait une communication relativement à ses recherches sur l'action des chlorures des radicaux acides sur les composés zinco-organiques. Ces expériences ont été entreprises dans le but d'éclaircir le mécanisme même de ces réactions et de définir la nature des produits secondaires encore peu connus.

Action du zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle. — La quantité d'acétone formée dans cette réaction est indépendante des quantités relatives des substances génératrices. Quand le chlorure d'acétyle et le zinc-méthyle sont dans le rapport de 2 à 1, la réaction est nette et peut être représentée par les équations suivantes :

$$\begin{matrix} COCl \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + Zn(CH^3)^2 = CH^3\text{-}C\begin{matrix} /Cl \\ -OZnCH^3 \\ \backslash CH^3 \end{matrix}$$

$$CH^3\text{-}C\begin{matrix} /C \\ -OZnCH^3 \\ CH^3 \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COCl \end{matrix} = 2\left(\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\right) + ZnCl^2.$$

Dans le cas où 2 molécules de zinc-méthyle entrent en réaction avec 1 molécule de chlorure d'acétyle, il se forme du triméthylcarbinol; la quantité de ce dernier reste invariable quand l'on diminue la proportion du zinc-méthyle d'un quart; la différence se montre seulement dans la quantité des produits gazeux dégagés. Le mécanisme de la réaction qui a lieu dans ce cas a été expliqué par MM. Wagner et Saytzeff.

La réaction avec cette dernière proportion ne peut pourtant pas servir de méthode générale pour la synthèse des alcools tertiaires, elle n'est vraie que dans le cas du triméthylcarbinol.

Synthèse des alcools tertiaires contenant trois radicaux différents.—L'auteur a préparé les deux représentants les plus simples de cette famille, le méthyléthylpropylcarbinol et le méthyléthylisopropylcarbinol, en faisant agir d'abord le zinc-méthyle et ensuite le zinc-éthyle sur le chlorure de butyryle et sur le chlorure d'isobutyryle. Ces synthèses ont confirmé l'explication donnée par MM. Wagner et Saytzeff, pour le cas du zinc-méthyle et du chlorure d'acétyle.

Le méthyléthylpropylcarbinol, bouillant à 135-138°, donne un heptylène qui distille à 90-95°. Le méthyléthylisopropylcarbinol a pour point d'ébullition 124-127° et à son tour donne lieu à la formation d'un heptylène qui distille à une température de 75-80°

Recherches sur les produits secondaires que l'on obtient dans la réaction de ClCOR *sur* ZnR^2. — L'analyse de ces substances a montré que ce sont des produits de condensation de l'acétone, formés par l'action du composé zinco-organique sur l'acétone. Ainsi l'auteur a obtenu, comme produit de l'action du zinc-éthyle et du zinc-méthyle sur l'acétone, l'oxyde de mésitylène $C^6H^{10}O$ et ses analogues.

La formation de l'oxyde de mésitylène s'explique par les équations suivantes :

$$2C^3H^6O + Zn(CH^3)^2 = C^6H^{10}O + 2(CH^4) + ZnO.$$
$$2C^3H^6O + Zn(C^2H^5)^2 = C^6H^{10}O + 2(C^2H^6) + ZnO.$$

$$\begin{array}{l} C(C^2H^5)(CH^3)^2 \\ | \\ CO \\ | \\ C^2H^5 \end{array}$$

Cette pinacoline, qui est un liquide mobile d'une odeur fortement camphrée, bouillant à 145-150°, est identique à celle obtenue par M. Wischnegradsky en faisant agir le zinc-éthyle sur le chloranhydride de l'acide diméthyléthylacétique.

M. Menschoutkine donne lecture d'un travail de M. Ponomareff sur quelques dérivés du persulfocyanogène. Ce travail a été publié dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*.

M. Boutlerow présente un travail de M. Markownikoff, sur la quantité de théine contenue dans différentes espèces de thés, et sur la méthode de dosage employée par l'auteur, au moyen de laquelle il a toujours obtenu une plus grande proportion de théine que celle que l'on a trouvée jusqu'à présent. On chauffe 15 grammes de thé avec de l'eau et 5 grammes de manganèse pendant une demi-heure, on ajoute ensuite, à deux reprises, 5 grammes de manganèse. Le liquide filtré, évaporé à sec, est extrait par la benzine, au moyen d'un appareil de Pelouze.

M. Boutlerow annonce ensuite, de la part de M. Markowniko que l'acide pyrotartrique obtenu par ce dernier à l'aide du bromure de propylène normal, et décrit presque en même temps par M. Reboul, est identique à l'acide préparé par Ritthausen avec l'acide amidoglutanique.

M. Lissenko a étudié la réaction qui a lieu lors de la formation de l'iodure de phosphonium par l'action de l'eau sur l'iodure de phosphore. Cette dernière action est exprimée par l'équation suivante :

$$P^4I^2+4H^2O=2PH^3O^2+2IH+I^2.$$

L'iodure de phosphonium est un produit secondaire de l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide PH^3O^2, comme l'indique l'équation suivante :

$$2PH^3O^2+HI=PH^3O^3+PH^4I.$$

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la chloruration complète de quelques composés de la série grasse ; par M. F. KRAFFT (1).

L'auteur a voulu s'assurer si des corps de la série grasse renfermant 6 atomes de carbone peuvent donner de la benzine perchlorée par leur chloruration complète, quoique ces composés ne renferment pas, suivant toutes les opinions admises, le noyau benzénique.

L'iodure d'hexyle, obtenu par la mannite, fut introduit par tubes de 4 grammes dans des tubes, puis soumis à l'action d'un courant de chlore à froid, y ajoutant son poids d'iode, saturant nouveau de chlore et opérant du reste comme dans les expériences de MM. Krafft et Merz, jusqu'à ce que tout l'iode, d'abord ajouté, soit transformé en chlorure, et qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, puis chauffant à quatre ou cinq reprises pendant quelques heures, en saturant chaque fois par du chlore mis en liberté. Les tubes étaient portés successivement à 180, 200, 220 et 240° et maintenus, pendant une demi-journée, à la dernière température. Le produit final s'est trouvé être de la benzine *perchlorée* C^6Cl^6, fusible à 222°5 et distillant à 309°, en tous points identique avec celle dérivée de la benzine. Les produits intermédiaires n'ont pas été étudiés ; parmi les produits secondaires, formés seulement en petite quantité, se trouve le perchlorométhane.

Chauffé à 200° avec du trichlorure d'iode, l'*acide trichloracétique* fournit du perchlorométhane.

L'acide *propionique* fournit de même du perchloréthane. L'acide *isobutyrique* donne naissance à du *propane perchlore*, bouillant de 268 à 270° en se décomposant, en même temps qu'à un peu de perchloréthane et de perchlorométhane.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1085

Sur la chloruration complète des matières aromatiques;
par M. G. RUOFF (1).

La grande majorité des composés aromatiques fournissent, par leur chloruration complète, de la benzine perchlorée mélangée parfois de perchloréthane et de perchlorométhane. Le phénol, le cresylol, le thymol, etc., ainsi que le choranile donnent ainsi facilement C^6Cl^6. Il en est de même de la résorcine, tandis que le pyrogallol donne surtout de l'éthylène perchloré. Le diphénylméthane, le diphényléthane, l'anthracène, la naphtaline donnent, quoique plus difficilement, de la benzine perchlorée; dans ce cas, le pentachlorure d'antimoine agit plus énergiquement que le chlorure d'iode.

L'anthracène donne en outre du perchlorométhane, et la naphtaline du perchloréthane. Le diphényle est beaucoup plus stable et on n'a pu en obtenir que le perchlorodiphényle.

Le perchloréthane et le perchlorométhane se transforment, comme on sait, en benzine perchlorée sous l'influence d'une température élevée ; on peut dire que le terme final de la chloruration de toutes les matières organiques est la benzine perchlorée, si l'on opère à une température assez élévée.

La bromuration totale conduit à des résultats analogues, comme cela ressort d'expériences entreprises par M. Gessner.

Bromuration complète des carbures de la série grasse;
par M. E. WALL (2).

Le perbromométhane se transforme successivement par l'ébullition en perbrométhane et en perbrométhylène ; chauffé à 300 -400° il se convertit en benzine perchlorée. L'iodure d'allyle chauffé avec un excès de brome à 240°, fournit du perbromométhane, du perbrométhane et des aiguilles blanches qui paraissent être le perbromopropane. Il se produit en outre une carbonisation partielle.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1048.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1049.

Action de l'iodure de soufre sur l'aniline; par M. E. SCHMIDT (1).

Cette action donne naissance à la *thianiline*, qui se forme aussi par l'action du chlorure de soufre.

Sur l'huile essentielle d'Heracleum sphondylium et sur quelques nouvelles combinaisons octyliques; par M. W. MOESLINGER (2).

M. Th. Zincke a reconnu en 1869 que l'essence des fruits d'*Heracleum sphondylinum* est formé d'acétate et de caproate de l'alcool octylique primaire, que M. Schorlemmer a caractérisé un peu plus tard comme alcool primaire normal.

Ayant eu l'occasion d'examiner une quantité notable de cette essence, l'auteur a constaté qu'elle renferme en outre du butyrate d'éthyle et du butyrate d'hexyle, qu'elle renferme non du butyrate d'octyle, mais les éthers octyliques des acides gras supérieurs (caproïque, caprique et laurique).

Les parties volatiles de l'essence d'Heracleum ne sont abondantes que lorsqu'elle a été obtenue par la distillation des fruits complétement mûrs et conservés pendant longtemps.

Combinaisons octyliques nouvelles.—La préparation de l'alcool octylique par saponification des éthers contenus dans l'essence d'Heracleum ne présente pas de difficultés. Il n'en est pas de même de celle de l'iodure d'octyle. En effet, par l'action de l'iode et du phosphore amorphe ou du phosphore ordinaire, il se forme beaucoup de produits secondaires.

Ainsi, indépendamment de l'iodure d'octyle qui bout à 220°, on obtient divers corps dont l'un distille à 120-130°, l'autre, à 180-220°, un troisième enfin, passant de 260 à 282°.

Le premier, est de l'*octylène* C^8H^{16}; le second, un mélange d'alcool octylique et d'iodure d'octyle; le troisième enfin, qui, après rectification distille à 280-282° est de l'*éther octylique* $(C^8H^{17})^2O$ formé par la réaction de l'alcool octylique sur l'iodure d'octyle. L'octylène, rectifié sur la baryte et sur le sodium, distille à 122-123°, il est volatil et possède une odeur pénétrante et agréable; densité à 17°=0,7217.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1050.
(2) *Idem*, p. 998.

Pour obtenir l'iodure d'octyle, il vaut mieux faire passer un courant de IH gazeux dans l'alcool octylique et chauffer ensuite à 100° en tubes scellés.

Octylate de sodium. — On fait agir le sodium sur l'alcool octylique dissous dans la benzine ; il se produit ainsi, au bout de quelques heures, un magma d'aiguilles feutrées. Ce corps s'échauffe à l'air en absorbant l'eau et l'acide carbonique.

Ether octylique $(C^8H^{17})^2O$. — Liquide olégineux limpide, doué d'une odeur peu caractéristique, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther. Densité à 17°=0,8050. Il a été obtenu par l'action de l'iodure d'octyle sur l'octylate de sodium.

Ether octyléthylique $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^8H^{17}\end{matrix}\right\}O$. — Obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'octylate de sodium. Liquide incolore et mobile, doué d'une odeur éthérée agréable, bouillant à 182-184°, insoluble dans l'eau. Densité à 17°=0,794. La formule a été contrôlée par la densité de vapeur; densité observée =78,79; densité calculée =79.

Sulfure d'octyle $C^{16}H^{34}S$. — On l'a préparé par l'action du sulfure de potassium en solution alcoolique sur le chlorure d'octyle. C'est une huile insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, miscible à l'éther en toutes proportions, ne bouillant qu'au delà de 310° en se décomposant partiellement. Densité à 17°=0,8419.

L'acide azotique fumant agit énergiquement sur le sulfure d'octyle ; l'addition d'eau au mélange en sépare alors un corps blanc, insoluble dans l'eau et dans la potasse, et qui constitue peut-être la sulfone octylique $C^{16}H^{34}SO^2$.

Le sulfure d'octyle, ajouté à une solution alcoolique de bichlorure de mercure, fournit peu à peu des gouttes huileuses denses qui se prennent en un magma de petites aiguilles; celles-ci constituent la combinaison $(C^8H^{17})^2SHgCl^2$.

Acide octylsulfurique. — On fait digérer pendant 24 heures un mélange d'alcool octylique et d'acide sulfurique concentré, puis on neutralise par le carbonate de baryum.

L'octylsulfate de baryum $(C^8H^{17}SO^4)^2Ba$ est un sel peu soluble dans l'eau et qui se sépare de sa solution bouillante en grandes lames minces et nacrées, il est anhydre. Ces cristaux se décomposent à 100°.

Le *sel de potassium* forme une masse savonneuse blanche confusément cristalline, facilement soluble dans l'eau.

Octylphosphine.—On a suivi pour sa préparation la marche indiquée par M. Hofmann pour la préparation de l'éthylphosphine. On a enfermé dans des tubes scellés 10gr d'iodure de phosphonium, 15gr d'alcool octylique et 2gr,5 d'oxyde de zinc.

Pour faciliter la fermeture des tubes, qui est rendue pénible à cause du dégagement de PH^3, l'auteur en déplace d'abord l'air par un courant de CO^2 sec et sépare l'iodure de phosphorium de l'oxyde de zinc par des fragments de verre. La réaction ne commence bien qu'à 160-180° et exige 12 à 14 heures pour être achevée. Par le refroidissement, le mélange, qui est devenu homogène, se prend en une masse cristalline. A l'ouverture des tubes, il se dégage des torrents de gaz combustibles. Le contenu des tubes fut introduit dans un ballon et mis en digestion avec de l'eau purgée d'air ; la réaction de l'eau est très-lente à froid, plus rapide à chaud. Lorsqu'on fait bouillir, la phosphine mise en liberté distille avec la vapeur d'eau et vient former une couche limpide à la surface de l'eau distillée.

Pour séparer l'octylphosphine des carbures qui l'accompagnent, on le traite par l'acide iodhydrique concentré et en excès. L'iodhydrate d'octylphosphine solide se produit immédiatement ; on le filtre sur de l'amiante, on l'exprime et on le lave avec de l'éther de pétrole dans lequel il est à peu près insoluble. Après l'avoir de nouveau exprimé, on décompose ce sel par l'eau et on recueille la phosphine mise en liberté ; elle bout à 184-187°.

Quant à la dioctylphosphine, l'auteur n'est pas sûr de l'avoir isolée, quoiqu'il ait obtenu, par l'action de la potasse sur le résidu de l'action de l'eau sur l'iodhydrate de phosphine, une huile phosphorée qui se concrète, par le refroidissement, en une masse blanche ressemblant au blanc de baleine.

L'octylphosphine primaire $C^{16}H^{17}H^2P$ est un liquide limpide et mobile, assez réfringent, doué d'une odeur stupéfiante des plus désagréables. Densité à 17°=0,8209 ; densité de vapeur =72,61 (théorie : 78,0).

L'octylphosphine présente tous les caractères des phosphines primaires, mais à un degré plus faible que les homologues inférieurs. Elle absorbe l'oxygène de l'air, mais lentement et sans s'échauffer, en se transformout en un corps à caractère acide. L'acide azotique fumant l'attaque avec une grande violence ; si

[illegible] la réaction en dissolvant la phosphine dans l'acide acétique cristallisable, on obtient l'acide octylphosphinique qui, peu soluble dans l'acide acétique froid, se dépose par le refroidissement sous la forme d'une masse solide semblable au blanc de baleine.

L'octylphosphine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique. Elle se combine à l'acide iodhydrique, mais non aux autres acides.

Sur le dérivé éthylé du pyrrol; par M. Chichester-A. BELL (1).

L'auteur a soumis les mucates des trois éthylamines à la distillation sèche, dans le but d'obtenir les dérivés éthylés du pyrrol. On sait que M. Kiettnitz a déjà obtenu ainsi le phénylpyrrol par la distillation sèche de la phénylmucamide. D'un autre côté, M. Lionbavine a obtenu l'éthylpyrrol (liquide incolore, distillant de 155 à 175°) par l'action du potassium sur un mélange de pyrrol et d'iodure d'éthyle.

L'éthylamine, en solution aqueuse, dissout rapidement l'acide mucique. Par la concentration, le *mucate d'éthylamine* $C^6H^{10}O^8(C^2H^5.AzH^2)^2$ cristallise en prismes clinorhombiques très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, ce qui distingue ce sel du mucate d'ammonium.

Le mucate d'éthylamine commence à se décomposer à 130°; il se dégage CO^2 et il distille deux couches; la couche inférieure est une solution de carbonate d'éthylamine. La couche supérieure est un liquide qui distille, après lavage et dessiccation, entièrement à 131°. Ce liquide présente les caractères extérieurs du pyrrol; il est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Densité à 16° = 0,8881. Sa composition en fait un éthylpyrrol.

Action de la dinitrochlorobenzine α sur une solution alcoolique de sulfhydrate d'aniline; par M. WILLGERODT (2).

Cette action donne naissance à deux composés faciles à séparer, grâce à la différence de solubilité dans l'alcool. Le plus soluble

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 935.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 977.

est la *dinitrodiphénylamine* α, déjà d'écrite par C. Clemm (t. XIV, p. 271) ; le second constitue le *sulfhydrate dinitrophénylique* α.

DINITRODIPHÉNYLAMINE α, $AzH<^{C^6H^5}_{C^6H^3(AzO^2)^2}$. — Elle cristallise en longues aiguilles d'un jaune rouge, fondant à 156-157°.

SULFHYDRATE DE DINITROPHÉNYLE α. — Poudre jaune, peu soluble dans l'alcool, et qui ne fond qu'entre 272 et 280°.

Action de la dinitrochlorobenzine α sur l'ammoniaque alcoolique par **M. WILLGERODT** (1).

L'opération, ayant lieu à 100-120° en tubes scellés, fournit une dinitraniline fusible à 182-183°. M. Clemm, qui l'a obtenue dans les mêmes conditions, indique 175° (*Bulletin*, t. XIV, p. 271), et pense que cette dinitraniline est différente de celle décrite par M. Gottlieb (2), fondant à 185° et dérivée de la citracodinitranile. L'auteur regarde ces dinitranilines comme identiques.

Action de la dinitrochlorobenzine α sur la paratoluidine. — Préparation de l'orthoparadinitrophényle-paratoluidine ; par **M. WILLGERODT** (3).

Si l'on arrose d'alcool un mélange de dinitrochlorobenzine (1 moléc.) et de toluidine solide (2 moléc.), ces deux corps réagissent déjà à froid ; mais si l'on ajoute beaucoup d'alcool, il faut porter le mélange à l'ébullition, et l'on obtient alors par le refroidissement des aiguilles jaune-rouge de α *dinitrophénylparatoluidine*, qui fond à 137° ; les eaux-mères renferment du chlorhydrate de toluidine.

La dinitrophénylparatoluidine $AzH<^{C^7H^7}_{C^6H(^3AzO^2)^2}$ est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique ; l'acide sulfurique la dissout, mais l'eau la précipite de nouveau, ce qui montre qu'elle ne forme pas de sels stables.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 978.
(2) Voir *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. XXXVIII, p. 365, 1853.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 980.

Sur l'acide oxyphénylmétasulfureux ; par MM. L. BARTH et C. SENHOFER (1).

Cet isomère, qui, n'a pas encore été décrit (2) s'obtient facilement avec l'acide phénylène-disulfureux récemment décrit par les auteurs.

On dissout le phénylène-métadisulfite de potassium dans aussi peu d'eau que possible ; on y ajoute 2 à 3 fois son poids de potasse, et l'on chauffe le mélange pendant 1 heure environ à 170-180° ; une partie du nouveau sel vient surnager sous la forme d'une masse solide blanche ; on arrête l'opération lorsque la concentration de la solution potassique est telle qu'elle se prend en une bouillie épaisse. On dissout le tout dans l'eau et on neutralise par l'acide sulfurique. Dans cette neutralisation, il se dégage beaucoup d'acide sulfureux ; cependant, si l'on agite avec de l'éther, on n'enlève pas de résorcine, ce qui montre qu'il doit s'être formé un acide phénolsulfureux. On sépare la majeure partie du sulfate potassique par cristallisation, on évapore les eaux-mères au bain-marie, et l'on épuise le résidu par de l'alcool absolu ; celui-ci dissout le nouveau sel de potassium qu'on fait ensuite cristalliser dans l'eau, après avoir évaporé la solution alcoolique à sec.

Pour obtenir l'acide libre, on décompose ce sel potassique par l'acide sulfurique, on évapore à sec et on reprend le résidu par l'alcool éthéré ; pour enlever l'acide sulfurique mélangé, on fait bouillir avec du carbonate de plomb, on filtre et on se débarrasse du plomb dissous, en traitant la liqueur filtrée par H^2S ; enfin, on concentre dans le vide. La solution sirupeuse laisse déposer peu à peu de fines aiguilles. Séchées dans le vide, celles-ci renferment $2H^2O$; séchées à 100-112°, elles retiennent $^1/_2$ H^2O ; enfin,

(1) *Deustche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 969.

(2) Le sel potassique trouvé dans l'urine de cheval par M. Baumann renfermerait, d'après ce savant, l'acide oxyphénylsulfureux encore inconnu, qu'il envisage comme la combinaison *ortho* ; les auteurs qui rappellent cette observation font remarquer que le sel de potassium de l'acide qu'ils ont obtenu n'est pas, comme celui de M. Baumann, décomposé par l'acide chlorhydrique.

la dessiccation à 140° fournit l'acide déshydraté, mais coloré en brun, $C^6H^4(OH)SO^3H$.

Le *sel potassique* $C^6H^4(OH)SO^3K$ forme des masses lamelleuses composées d'aiguilles aplaties microscopiques. Il cristallise avec 1 molécule H^2O, mais il s'effleurit à l'air sec en en perdant la moitié. Ce sel fond à 200-210°.

On obtient le *sel basique* en ajoutant au sel neutre, dissous dans l'alcool, la quantité voulue de potasse ; il cristallise en aiguilles soyeuses, avec 1 molécule H^2O qu'elles perdent à 150°.

Sel barytique $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Ba$. — Lamelles cristallines très-solubles dans l'eau, présentant sous le microscope la forme d'aiguilles groupées concentriquement.

Sel de cuivre $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Cu+6H^2O$. — Grandes tables orthorhombiques, d'un vert clair, très-solubles. Ce sel est très-hygroscopique (séché, il enlève de l'eau au chlorure de calcium). Il perd $5H^2O$ à 120° et le reste à 145°.

Sel de plomb $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Pb+3H^2O$. — Tables quadratiques incolores, solubles dans l'eau, qui se déshydratent à 145°.

Le *sel d'argent*, soluble dans l'eau, cristallise en fines aiguilles groupées en mamelons.

Sel d'ammonium. — La solution concentrée de l'acide libre se prend en une bouillie de fines aiguilles, lorsqu'on la neutralise par l'ammoniaque. Ce sel est très-soluble.

Sel de sodium $C^6H^4(OH)SO^3Na+H^2O$. — Grandes tables rhombiques.

La fusion de cet acide, avec la potasse à 250°, fournit facilement de la résorcine, exempte de ses isomères. Le sel, envisagé jusqu'à présent comme l'oxyphénylmétasulfite de potassium, doit être rangé dans la série *ortho;* son attaque par la potasse est beaucoup plus difficile et ne s'effectue que partiellement au delà de 310°, elle fournit de la pyrocatéchine, mais pas de résorcine. Enfin, l'acide *para* n'est attaqué par la potasse que bien au delà de 320°, et ne fournit pas de résorcine ; l'attaque a lieu comme l'a indiqué M. Lincke.

Les auteurs terminent par un tableau, que nous croyons utile de reproduire, indiquant les caractères comparatifs des sels des trois acides oxyphénylsulfureux.

	ACIDE ORTHO.	ACIDE MÉTA.	ACIDE PARA.
Sel de K.	Fond à 240°. Longues aiguilles aplaties renfermant $2H^2O$.	Fond à 200-210°. Masses lamelleuses, formées d'aiguilles aplaties et renfermant H^2O.	Tables hexagonales anhydres ne fondant pas à 260°.
Sel de Ba.	Masses cristallines confuses, formées d'aiguilles microscopiques, très-solubles et contenant $2H^2O$.	Petites lamelles formées d'aiguilles concentriques, contenant $1/2 H^2O$.	Longues aiguilles soyeuses, feutrées ou mamelonnées, renfermant $3H^2O$.
Sel de Pb.	Tables confuses, avec H^2O, qui ne se dissolvent que très-lentement dans l'eau.	Grandes tables rhombiques, renfermant $3H^2O$.	Longues aiguilles mamelonnées renfermant $2H^2O$.
Sel de Cu.	Prismes d'un vert pâle.	Grandes tables rhombiques, d'un vert clair, renfermant $6H^2O$.	Cristaux volumineux ressemblant au sulfate de cuivre et contenant $10H^2O$.
Sel de Na.	Masse cristalline confuse, avec $1/2 H^2O$.	Aiguilles aplaties ou grandes tables rhombiques, avec H^2O.	Cristaux prismatiques contenant $2H^2O$.

Action de la dinitrochlorobenzine α sur la benzidine;
par **M. WILLGERODT** (1).

La benzidine est déjà attaquée à froid par la dinitrochlorobenzine α, en présence de l'alcool, et l'on obtient de courtes

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 980.

aiguilles d'un brun bleuâtre, fusibles à 245° de *dinitrophénylbenzidine*

$$\begin{array}{l} C^6H^4.AzH^2 \\ | \\ C^6H^4.AzH.C^6H^3(AzO^2)^2. \end{array}$$

Il est facile de séparer ce corps de l'excès de benzidine par les acides qui ne dissolvent que cette dernière. Le meilleur dissolvant de la dinitrophénylbenzidine est l'acide acétique glacial chaud, qui l'abandonne par le refroidissement en longues aiguilles bleuâtres. L'acide sulfurique concentré le dissout, mais l'abandonne de nouveau par l'addition d'eau.

Ce produit se forme par la réaction de 3 molec. de benzidine sur 2 moléc. de dinitrochlorobenzine. Si l'on emploie 2 moléc. de chaque corps, et si l'on chauffe en tubes scellés de 100 à 150°, on obtient de même la *di-α dinitrophénylbenzidine*

$$C^{12}H^8 < \begin{array}{l} AzH.C^6H^3(AzO^2) \\ AzH.C^6H^3(AzO^2) \end{array}$$

qui forme une poudre jaune, fusible audelà de 330°. Ce corps est très peu soluble dans les dissolvants habituels ; l'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur violette.

Sur le sulfochlorure de phosphényle ; par MM. H. KŒHLER et A. MICHAELIS (1).

Le chlorure de phosphényle, qui absorbe directement l'oxygène à chaud, se combine aussi au soufre, qu'il dissout en se colorant beaucoup. Si l'on chauffe, il s'établit subitement une vive réaction, après laquelle il distille à 270° un liquide incolore qui a pour composition $C^6H^5PSCl^2$.

Le chlorosulfure de phosphényle est un liquide qui ne distille pas tout à fait sans décomposition à la pression ordinaire : aussi vaut-il mieux diminuer celle-ci ; sous une pression de 180^{mm}, il distille à 205°. Densité à 18° = 1,876. Son odeur est aromatique ; il fume à l'air, et n'est décomposé par l'eau qu'après une ébullition prolongée : il se dégage H^2S et il se forme de l'acide phosphénylique :

$$C^6H^5PSCl^2 + 3H^2O = C^6H^5PO(OH)^2 + 2HCl + H^2S.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1053.

La potasse concentrée le décompose énergiquement et paraît agir comme la soude sur le sulfochlorure de phosphore, réaction qui donne naissance, comme on le sait, au sel $PS(ONa)^3$. La réaction terminée, on a évaporé à sec, au bain-marie, puis on a repris le résidu par l'alcool absolu qui dissout le sel formé ; celui-ci cristallise, par l'évaporation, en fines aiguilles ; les eaux-mères alcooliques répandent l'odeur du mercaptan par une plus longue concentration, ce qui montre que l'alcool n'est pas tout à fait sans action sur le sel en question. Étendue d'eau, cette eau-mère donne un dépôt de soufre par l'addition d'un acide.

Il ne se forme pas de sulfure de potassium dans l'action de la potasse, si l'on a opéré la réaction en employant les proportions indiquées par l'équation :

$$C^6H^5PSCl^2 + 4KHO = C^6H^5PS(OK)^2 + 2KCl + 2H^2O.$$

La solution alcoolique du sulfosel formé, étendue d'eau, donne avec l'acétate de plomb, un précipité qui noircit à l'ébullition. Si l'on décompose le sel de plomb, en suspension dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré, on obtient, par la concentration de la solution, un mélange d'acides phosphénylique et phosphényleux.

Indépendamment du sel $C^6H^5PS(KO)^2$, qui paraît se former dans l'action de KHO sur $C^6H^5PSCl^2$, il se produit un hydrocarbure fusible à 70°, qui est peut-être du diphényle.

Le sulfochlorure de phosphényle se dissout dans l'alcool avec élévation de température. L'addition d'eau précipite une huile jaunâtre qui constitue l'*éther* $C^6H^5PS(OC^2H^5)^2$. Ce corps, à odeur de térébenthine, est insoluble dans l'eau. La distillation le décompose.

L'*éther phénylique* $C^6H^5PS(OC^6H^5)^2$ se forme de même par l'action du phénol et constitue un liquide épais, qui ne se concrète pas dans un mélange réfrigérant.

Sur l'acide naphtylphosphinique ; par M. W. KELBE (1).

Le mercure-dinaphtyle a été chauffé à 200° avec un excès de PCl^3, dans le but de préparer le chlorure de phosphonaphtyle.

Le produit solide, formé dans la réaction, après avoir été séparé de la partie liquide, fut épuisé par du trichlorure de phosphore.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1051.

La solution obtenue fut soumise à la distillation ; après que tout le trichlorure de phosphore eut passé, le thermomètre s'éleva rapidement à 250°, et il distilla un liquide huileux qui constitua sans doute le chlorure de phosphonaphtyle $C^{10}H^{7}PCl^{2}$, mais qui, n'ayant pu être purifié, la quantité produite ayant été trop faible, fut transformé dans l'acide phosphinique correspondant.

Pour cela, le produit fut saturé de chlore, de manière à produire le tétrachlorure qui a ensuite été décomposé par l'eau.

La solution aqueuse fournit, par le refroidissement, de longues aiguilles incolores, groupées en faisceaux. Ces cristaux constituent l'*acide naphtylphosphinique* $C^{10}H^{7}PO(OH)^{2}$; ils sont solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Cet acide fond à 190° ; chauffé plus fort, il se transforme en une masse vitreuse qui est sans doute l'acide pyronaphtylphosphinique, car elle régénère l'acide primitif en absorbant l'humidité de l'air. Une température encore plus élevée le dédouble en naphtaline et acide métaphosphorique.

Le *naphtylphosphinate d'argent* $C^{10}H^{7}PO(OAg)^{2}$), obtenu par double décomposition entre le sel ammonique et le nitrate d'argent, forme un précipité blanc, se colorant à la lumière.

Sur les bromures de benzyle bromés isomères et sur le remplacement du brome dans ces trois isomères ; par M. C. Loring JACKSON (1).

Dans une note antérieure (t. XXVI, p. 294), MM. Jackson et Lowry ont décrit le bromure parabromobenzylique et indiqué sommairement la préparation des bromures ortho- et métabromés. Dans la note actuelle, l'auteur décrit ces trois isomères avec plus de détails et établit un parallèle entre leurs réactions.

Bromure de benzyle parabromé $C^{6}H^{4}Br_{p}.CH^{2}Br$. — On l'obtient en faisant passer un courant de vapeurs de brome dans le mélange bouillant de toluène para et orthobromé, tel qu'on l'obtient par bromuration du toluène à froid (il ne faut opérer que sur 15 gr. à la fois).

Par le refroidissement, le bromure de benzyle parabromé cristallise en partie, en grands prismes orthorhombiques ; le liquide-mère étant distillé avec la vapeur d'eau, abandonne en premier

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 1428.

lieu le dérivé orthobromé. On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool bouillant et par distillation avec la vapeur d'eau.

Le bromure de benzyle parabromé cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 61°; son odeur est aromatique mais irritante. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid, aisément soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et l'acide acétique. Le bichromate potassique et l'acide sulfurique l'oxydent avec une grande énergie en donnant un acide fusible à 239-240°.

Bromure de benzyle métabromé $C^6H^4Br_2.CH^2Br$.—On fait passer un poids équivalent de brome en vapeur dans 10 grammes de métabromotoluène bouillant (obtenu par M. Wroblewsky, d'après la méthode de Griess, à l'aide de la métabromoparacétoluide). Le produit cristallise lorsqu'on le refroidit à 0°; on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Il cristallise en aiguilles aplaties; il fond à 41° et ne distille que difficilement avec la vapeur d'eau. Son odeur diffère notablement de celle de produit parabromé. Il est très-peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool froid, beaucoup plus dans l'alcool bouillant, l'éther, etc. Quoique peu volatil il est très-facilement entraîné par les vapeurs d'éther et d'alcool, à la température ordinaire. Il fournit par l'oxydation un acide fusible à 151°.

Bromure de benzyle orthobromé $C^6H^5{}_0B^2.CH^2Br$.—Il se produit en même temps que la combinaison *para*, mais on n'a pu l'obtenir ainsi entièrement exempt de cette dernière. L'auteur l'a préparé en suivant la marche indiquée par M. Wroblewsky pour obtenir à l'aide de l'orthotoluidine l'orthobromotoluène, en bromurant celui-ci à l'ébullition. C'est une huile incolore, d'une odeur aromatique très-irritante. Il ne se soldifie pas à — 15°; l'ébullition le décompose, aussi ne peut-on le distiller que dans un courant de vapeur d'eau. Il n'est pas attaqué par le bichromate et l'acide sulfurique.

Pour étudier le remplacement du brome dans la chaîne latérale, l'auteur a traité 4 grammes de chacun des isomères précédents par 2 grammes d'acétate de sodium et 20cc d'alcool absolu. Ces mélanges furent chauffés simultanément au réfrigérant ascendant dans le même bain-marie. Après 29 minutes d'ébullition, on arrêta l'opération et l'on dosa le brome séparé à l'état de bromure de sodium,

Le bromure para bromé avait abandonné			0gr,3927	de brome
—	méta bromé	—	0 ,2824	—
—	ortho bromé	—	0 ,0907	—

En attendant que l'auteur soit en mesure de répéter ces expé-ences, entachées de quelques causes d'erreurs, il tire des chiffres tenus les relations suivantes (*a*, *b*, *c*, *d*, indiquant quatre des mmets de l'hexagone ; *o*, *m*, *p*, les combinaisons ortho, méta para). Les poids de brome remplacés par de l'acétyle dans la aîne latérale étant :

	o	*m*	*p*
	0,0907	0,2884	0,3927
sont dans les rapports.....	1	3,179	4,329
dont la racine carrée est.....	1	1,783	2,081
tandis que les distances des sommets de l'hexagone régulier sont	$\frac{ab}{1}$	$\frac{ac}{1,732}$	$\frac{ad}{2,000}$

La coïncidence entre ces chiffres paraît démontrer que la fa-lité d'élimination du bromure de la chaîne latérale dépend de la stance de cet atome de brome au brome du noyau et qu'elle dé-oît avec le carré de cette distance.

Sur la dinitroparadibromobenzine et ses dérivés; par M. P. TOWNSEND AUSTEN (1).

Les résidus de dinitroparadibromobenzine α (t. XXVI, p. 5) nferment la modification β qu'on soumet à plusieurs cristal-ations dans le sulfure de carbone et dans l'acide acétique, dans squels il est très-soluble, ainsi que dans l'éther acétique, lcool, etc. Elle fond à 99-100° (et non à 120°, comme l'avait d'a-rd observé l'auteur sur un produit incomplétement purifié). le est un peu volatile et ses vapeurs irritent vivement les mu-euses; la substance en solution alcoolique agit de même très-uloureusement sur la peau.

β *Dinitro-parabromaniline* $C^6H^2(AzH^2)Br(AzO^2)^2$. — Elle se rme par l'action de l'ammoniaque alcoolique à 100° sur le dérivé nitrodibromé β et cristallise par le refroidissement en écailles uges ; l'addition d'eau à l'eau-mère alcoolique précipite le reste, l'on fait cristalliser dans l'alcool absolu. Elle est en écailles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 918.

jaune orange, fusible à 160°, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique, insoluble dans CS^2. L'ammoniaque alcoolique est sans action ultérieure à 200°. La potasse alcoolique bouillante en chasse de l'ammoniaque. Le nitrite d'amyle n'agit sur cette base qu'en tubes scellés, à 200°.

β *Dinitrobromanilidobenzine* $C^6H^2Br\left\{\begin{matrix}(AzO^2)^2\\AzH.C^6H^5\end{matrix}\right.$. — La dinitroparadibromobenzine β est colorée en rouge par l'aniline; si l'on chauffe, il s'établit une vive réaction. L'addition de HCl étendu à la solution refroidie en sépare une matière huileuse violette qui ne tarde pas à se concréter et qu'on fait cristalliser dans l'alcool absolu bouillant, après décoloration par le noir animal. Cette substance cristallise en fines aiguilles déliées, d'un rouge orangé, fusibles à 120°, solubles dans l'alcool chaud et dans l'acide acétique.

β *Dinitroparabromanilidonitrobenzine*

$$C^6H^2Br\left\{\begin{matrix}(AzO^2)^2\\AzH.C^6H^4(AzO^2).\end{matrix}\right.$$

Ecailles jaune brun, fusibles à 157°5, solubles dans l'acide acétique, peu solubles dans l'alcool et qu'on obtient en introduisant le composé précédent dans de l'acide nitrique fumant, maintenu à + 12°.

Sur la synthèse de l'indigotine; par **M. H. WICHELHAUS** (1).

MM. Emmerling et Engler ont annoncé, il y a quelques années, la synthèse de l'indigo (t. XV, p. 126); depuis ce temps, ces auteurs paraissent avoir abandonné la question, et rien n'est venu ni confirmer ni infirmer leurs résultats. M. Wichelhaus a cru devoir contrôler ceux-ci et a répété les expériences de MM. Emmerling et Engler. La benzophénone fut préparée par la distillation de 100 p. de benzoate et de 56 p. d'acétate de calcium; elle distillait à 198° et se solidifiait à 14°. La réduction de son dérivé nitré fut effectuée suivant les indications de MM. Emmerling et Engler. Il se forma un sublimé foncé bleuâtre comme l'indiquent ces auteurs, mais ce sublimé ne cède rien au chloroforme, qui dissout l'indigotine, et ne donne aucun résultat dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1106.

nposé se produit par l'action simultanée de l'acide sulfu-
de l'anhydride phosphorique sur le benzonitrile.

joute peu à peu, en agitant, 7 p. de benzonitrile à un
e de 7 p. d'acide sulfurique et de 4 p. P^2O^5. Après
es heures, on ajoute de l'eau au mélange et l'on aban-
le tout au repos. Après un certain temps, le liquide se rem-
fines aiguilles dont la proportion augmente par l'addition
r et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool faible.
tient ainsi de longues aiguilles incolores, fusibles à 144°
décomposant à une température plus élevée en répandant
r d'amandes amères. Ce corps constitue la dibenzamide
$O)^2.AzH$; il est très-peu soluble dans l'eau bouillante,
ent soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la
ine.

formation de la dibenzamide se représente par l'équation :

$$2C^6H^5.CAz+2H^2O=(C^7H^5O)^2AzH+AzH^3.$$

lle ne se produit sans doute que lorsqu'on ajoute de l'eau au
nge; en effet, si avant cette addition, on agite le mélange
e du chloroforme, on n'en extrait qu'un peu de benzonitrile
hé.

a potasse bouillante décompose la dibenzamide en dégageant
l'ammoniaque et en produisant du benzoate de potassium.

La dibenzamide se dissout facilement dans les alcalis étendus.
solution sodique, filtrée et concentrée, fournit de belles
uilles miroitantes qui constituent la combinaison sodique
$^2H^5O)^2.AzNa$: ces cristaux renferment $^1/_2$ H^2O qui se dégage

curique, plombique et cuivrique sont des précipités cail bottés (1).

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur l'affinage de l'argent et sur la présence du palladium platine et du sélénium dans les monnaies d'argent ; par M. RŒSSLER (2).

Au lieu de précipiter par le cuivre le sulfate d'argent provenant de l'action de l'acide sulfurique sur les matières d'or et d'argent, l'auteur emploie le fer. Le sulfate d'argent est amené à cristallisation, et les cristaux sont délayés dans l'eau et additionnés peu à peu de tournure de fer, de manière à ne précipiter que l'argent et à laisser le cuivre en dissolution. L'argent précipité renferme les éléments étrangers qui accompagnaient le fer, mais par fusion ces éléments passent dans les scories et l'argent obtenu est plus pur que celui qui est précipité par le cuivre. Cette opération économise le cuivre métallique et la vapeur d'eau, car la précipitation par le fer n'a pas besoin d'être favorisée par la chaleur. En outre, on peut opérer de la même manière sur une quantité plus grande de matière.

Quant à l'or, abandonné par l'affinage à l'acide sulfurique, l'auteur le purifie par dissolution dans l'eau régale et précipitation par le chlorure ferreux ; il est ainsi amené au titre de $^{1000}/_{1}$, tandis que celui qu'on purifie par fusion avec le bisulfate de soude n'est qu'à $^{998}/_{1000}$.

L'argent brut des usines (argent d'éclair) renferme toujours des traces d'or, ainsi que de bismuth, qui est retenu plus éne

(1) MM. Baumert et Landolt ont déjà obtenu la dibenzamide par l'action de l'amidure de potassium sur le chlorure de benzoyle. La dibenzamide des savants fondait à 138° et cristallisait en prismes orthorhombiques (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 5, 1859). D'autre part, M. P. Schi (*idem*, t. CLXIX, p. 111 ; *Bulletin*, t. XXI, p. 465) a décrit un hydrate de dibenzamide.

Une rectification dans ce sens a été insérée dans les *Berichte* de B p. 1073.

(2) *Liebig's Annalen*, t. CLXXX, p. 240.

quant que le plomb. Ce bismuth est généralement perdu, car il passe en partie dans l'argent de départ, en partie dans les scories; on n'en retrouve qu'une petite quantité dans la fabrication du nitrate d'argent.

Cette dernière fabrication, effectuée sur une grande échelle à l'usine d'affinage de Francfort, a montré en outre que l'argent d'éclair renferme aussi le plus souvent de petites quantités de platine et de palladium : 0,0058 °/₀ de platine et 0,0053 de palladium par exemple. Ainsi une opération faite avec 30 kilogr. d'argent fournit quelques grammes de palladium. La fabrication annuelle, portant sur 250,000 kilogr. d'argent, a donné 6 kilogr. de platine et 1 kilogr. de palladium. Ces métaux se rencontrent, comme l'or, dans la plupart des monnaies anciennes.

Le chlorure ferrique, provenant de la précipitation de l'or par le chlorure ferreux, contient du cuivre et des traces de platine et de palladium; ces métaux sont précipités par le fer lorsqu'on traite le chlorure ferrique pour régénérer le chlorure ferreux. On traite le dépôt métallique ainsi produit par du chlorure ferrique, qui dissout à froid le cuivre et laisse le platine et le palladium.

Enfin, l'auteur termine en signalant la présence presque constante du sélénium dans l'argent (1). Un fait remarquable, c'est la résistance de cet élément à suivre le palladium dans les opérations ci-dessus, et l'auteur a obtenu finalement un *séléniure* de palladium PdSe accompagnant le régule de palladium métallique. Ce séléniure est inattaquable par l'acide nitrique, et reste sous la forme de lamelles denses et brillantes lorsqu'on dissout le palladium dans cet l'acide. Ce séléniure ressemble à l'osmiure d'iridium avec lequel il paraît être isomorphe.

Sur le raffinage des pétroles bruts en Amérique; par **M. Ad. OTT** (2).

Ce raffinage a pour but de séparer : 1° Les principes très-volatiles et même gazeux, pouvant former avec l'air des mélanges détonants; 2° Les huiles lourdes, dont la combustion s'effectue

(1) Comme M. Debray (voir t. XXVI, p. 326), l'auteur attribue la présence de ce sélénium dans l'argent d'affinage à l'emploi de l'acide sulfurique. Il serait possible pourtant, d'après certaines observations, que l'argent fondu renferme du séléniure d'argent, comme il renferme du sulfure.

(2) *Chemisches Centralblatt*, t. VII, p. 704 et 719.

difficilement dans les lampes, très-bonnes pour le graissage et pouvant fournir de la paraffine par le refroidissement et l'expulsion ; 3° Les principes goudronneux qui encrassent les mèches ; 4° Les principes colorants et odorants.

Le raffinage comporte trois opérations :

1° La distillation fractionnée;

2° Un traitement à l'acide sulfurique ;

3° Un traitement à la soude ou à l'ammoniaque, et, finalement une nouvelle distillation.

La distillation fractionnée s'effectue dans un appareil cylindrique en fer, muni d'un serpentin. Les premiers produits sont gazeux et très-volatiles ; on peut les condenser, en partie, en refroidissant par de la glace ou en les comprimant à l'aide de la pompe dans un réservoir très-résistant. Les liquides ainsi obtenus portent les noms de *rhigolène* et de *cymogène* (densité 0,625) ; il sont toxiques. Le froid produit par leur volatilisation les a fait utiliser pour la fabrication de la glace. (Un appareil a été imaginé pour cela par M. P.-H. Vanderweyde.)

Après l'expulsion de ces parties volatiles, distillent des produits dont la densité va en s'élevant de 0,650 à 0,706; le plus souvent on pousse ce second factionnement jusqu'à la densité de 0,750 environ. C'est le naphte brut, qu'on sépare ensuite, par de nouvelles distillations, en gazoline (D = 0,665), naphte (D = 0,665 à 0,740) et benzine (D=0,740 à 0,760 environ). La *gazoline*, aussi nommée *canadol*, sert à la carburation du gaz d'éclairage et comme dissolvant pour l'extraction des huiles des graines oléagineuses; le pétrole brut en rend 1,5 °/₀. Le naphte (10 °/₀) est utilisé malheureusement pour l'éclairage, car les pétroles d'éclairage auxquels on le mélange, présentent souvent un caractère explosif. La benzine ou ligroïne (4 °/₀) sert pour le dégraissage des étoffes ainsi que pour la fabrication des couleurs et vernis.

Le troisième fractionnement est poussé jusqu'à la densité 0,830 ou jusqu'à ce que le produit soit coloré en jaune. Cette portion est l'huile d'éclairage proprement dite; son rendement est de 55 °/₀ environ.

La distillation est ensuite poussée jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du coke dans l'appareil ; les huiles qui distillent ainsi ont une densité allant de 0,840 à 0,900 ; leur rendement est de 19 à 20 °/₀. On en retire la paraffine en soumettant au refroidisse-

, exprimant la masse cristalline sous la presse et en rifiant par cristallisation dans le naphte. Les huiles qui ont lonné la parraffine, sont employées pour le graissage, ; purification par l'acide sulfurique et par la soude.

autres fois, on effectue la distillation du pétrole brut dans des s très-élevés en la menant avec lenteur et en ne fractionnant n deux portions : le naphte et l'huile d'éclairage, sans distiller huiles paraffineuses, qui restent comme résidu et qui consti- nt 5 à 10 °/₀ du pétrole brut.

Pour purifier l'huile d'éclairage, on l'agite vivement avec 2 °/₀ volume d'acide sulfurique; il se forme, par le repos, un dépôt goudronneux qu'on sépare; l'huile, qui a perdu une de son odeur fétide, est ensuite lavée à l'eau et finalement à soude ou à l'ammoniaque, pour enlever tout l'acide. L'huile ainsi adoucie (sweet oil).

Voici la densité et le point d'ébullition des divers principes tirés du pétrole brut :

	Densité.	Point d'ébull.
Rhigoléine	0,625	18° centigr.
Gazoline	0,665	49
Naphte A	0,706	82
» B	0,724	104
» C	0,742	150
Huile d'éclairage (Kerosinoïl).	0,804	176°
Mineral spermoïl	0,847	218
Huile pour graissage	0,883	300
Paraffine	0,848	

Il a été dit plus haut que le naphte, qui est meilleur marché que l'huile d'éclairage, était mélangé à cette huile. Cette pratique est mauvaise, car le pétrole acquiert ainsi des qualités dangereuses, et il serait à désirer pour cela que le naphte trouvât une autre application; il paraît, du reste, en être ainsi, car on commence à l'employer pour la fabrication du gaz d'éclairage.

Les vapeurs de pétrole ne sont pas explosibles par elles-mêmes; mélangées à l'air, elles ne détonent même que dans certaines circonstances. D'après M. Chandler, le mélange de 3 volume d'air avec 1 volume de vapeur de pétrole produit par son inflammation une forte explosion ; l'explosion la plus violente est

produite par le mélan ge de 8 à 9 volume d'air avec 1 volume de vapeur. Il n'est possible par aucun moyen d'écarter le danger que présentent les pétroles qui renferment des huiles légères; d'un autre côté, une huile qu'on ne peut pas enflammer à la température ordinaire n'est jamais dangereuse.

BIBLIOGRAPHIE.

La sophistication des vins, par *E.-J. Arm. Gautier*, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris (J.-B. Baillère, éditeur, in Paris, 1877.)

Le livre que M. A. Gautier vient de publier sur la *sophistication des vins* est un traité original sur la matière. Toutes les méthodes qu'il expose dans son ouvrage lui sont propres ou ont été contrôlées par lui sur les vins de cépages et d'âges les plus divers.

Les vins sont sujets à deux fraudes principales, qui se pratiquent presque exclusivement dans les pays de grands vignobles : la coloration artificielle et l'addition d'eau. Aussi l'auteur a-t-il divisé son travail en deux parties correspondantes. Dans la première, il indique pour la *recherche des matières colorantes frauduleuses* une marche dichotomique qui permet, au moyen de quelques réactifs généraux, de retrouver les colorants les plus délicats tels que mauve, sureau, phytolacca, alors même qu'ils seraient mélangés. Pour la recherche du *mouillage*, M. Gautier donne une méthode pour déterminer le poids de l'extrait, fondée sur la dessiccation à basse température et à faible pression, et montre que les erreurs commises en desséchant le vin au bain-marie s'élèvent facilement à 20 0/0 du poids réel. M. Gautier termine cette seconde partie par un chapitre où il discute avec soin les signes qui, réunis et comparés entre eux, permettent d'affirmer l'addition d'eau au vin.

On trouvera dans l'ouvrage de M. A. Gautier non-seulement les méthodes originales et générales données par lui pour rechercher les substances ajoutées frauduleusement, mais aussi des indications nouvelles et précieuses sur des points très-délicats : tels sont la détermination séparée de la teinte et de l'intensité colorante par un nouveau colorimètre décrit pour la première fois ; le dosage de la glycérine et du tannin, l'influence des plâtrages, collages, mutages, vinaiges, et de la conservation en fûts sur la composition définitive du vin.

Nous ne saurions trop recommander cet excellent livre à tous ceux qui s'occupent d'expertises légales. de vinification, ou même de recherches de chimie pratique.

Clichy.—Imprimerie Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnières (86, 3-7.)

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 2 MARS 1877.

Présidence de M. Berthelot.

M. O. Caillol, professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Marseille, est nommé membre non résidant.

La Société reçoit : 1° Tableau général méthodique et alphabétique des matières contenues dans les publications de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg depuis sa fondation. Première partie : publications en langues étrangères ;

2° *Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XX, nos 3 et 4 ; t. XXI, nos 1 à 4 ; t. XXII, nos 2 et 4 ; t. XXIII, n° 1 ;

3° *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In-und Auslandes* par P. Groll, t. I, 1re livraison, Leipzig, 1877) ;

4° *Société nationale des Sciences naturelles de Cherbourg*. Compte rendu de la séance extraordinaire tenue par la Société, le 30 décembre 1876, à l'occasion du 23e anniversaire de sa fondation ;

5° *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*. (4e année, n° 6, novembre et décembre 1876.)

M. Hanriot décrit quelques dérivés de la monochlorhydrine de la glycérine.

M. Gautier rend compte d'un travail de M. *Cazeneuve*, sur l'action de l'hydrosulfite de soude sur l'hématosine du sang.

M. de Clermont expose en son nom, et au nom de M. Guiot, les expériences qu'ils ont faites sur les phénomènes de changement de couleur que présente le sulfure de manganèse dans diverses circonstances.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur l'extraction de la caféine; par MM. LEGRIP et A. PETIT.

En essayant divers procédés pour l'extraction de la caféine et, en particulier, celui qui a été récemment indiqué par MM. Cazeneuve et Caillol, nous nous sommes arrêtés au procédé suivant, qui nous a donné le rendement le plus élevé, en agissant sur un même échantillon de thé :

Versez sur le thé réduit en poudre grossière deux fois son poids d'eau bouillante; laissez macérer quelques instants à la chaleur du bain-marie; introduisez la poudre humide qui résulte de ce traitement dans un appareil à déplacement, et épuisez par le chloroforme. Le déplacement se fait très-bien ; on s'arrête quand le chloroforme ne passe plus coloré. En distillant le chloroforme, on obtient un résidu de matière huileuse et de caféine qui, traité par l'eau bouillante, en quantité convenable et en présence d'une très-faible proportion de noir animal donne, par filtration et refroidissement, de magnifiques cristaux de caféine incolore.

Pour l'extraction de la caféine du Guarana, ce procédé nous a également donné des résultats bien supérieurs à ceux du procédé par la chaux.

Le tannin contenu dans ces divers produits est retenu par l'eau, tandis que la caféine est dissoute par le chloroforme. Nous pensons que ce mode opératoire pourrait rendre des services dans d'autres cas analogues.

Un traitement direct du thé en poudre par le chloroforme ne donne d'ailleurs aucun résultat satisfaisant.

Extraction et dosage de la pipérine dans les poivres; par MM. P. CAZENEUVE et O. CAILLOL.

Nous venons d'appliquer le *procédé calcaire*, que nous préconisons pour l'extraction d'un grand nombre d'alcaloïdes, à l'extraction et au dosage de la pipérine dans les poivres.

Notre première pensée était d'appliquer ce dosage de la pipérine à la reconnaissance des falsifications du poivre. Mais nous avons reconnu que la richesse des poivres en pipérine est trop variable pour en tirer des conclusions relatives à leur pureté. A la fin de cette note, nous consignons les résultats de nos dosages.

Le meilleur procédé pour extraire la pipérine du poivre consiste à traiter le poivre moulu par deux fois son poids de chaux éteinte, à la faveur d'une quantité d'eau suffisante pour faire une bouillie très-claire. On chauffe le tout à l'ébullition pendant un quart d'heure. Nous avons reconnu que la pipérine n'est nullement altérée dans ces conditions.

On achève de sécher au bain-marie. On tasse la poudre pipéro-calcaire dans l'allonge de notre digesto-distillateur à déplacement continu. On épuise par l'éther du commerce. Cet éthérolé, distillé partiellement et soumis, avant distillation complète, à une évaporation spontanée lente, donne des cristaux volumineux de pipérine légèrement teintée en jaune par une trace de matière résineuse. Il suffit de faire recristalliser dans l'alcool bouillant, pour avoir de la pipérine en cristaux prismatiques à peu près incolores. Sa coloration normale est d'être légèrement teintée en jaune.

La pipérine, obtenue par l'action de l'éther sur le mélange pipéro-calcaire, est du premier coup suffisamment pure pour être pesée et servir à l'évaluation de la richesse des poivres en alcaloïde. Nous opérons sur 10 grammes de poivre. Le résidu éthéré est séché à 100°, dans une capsule, puis pesé.

Voici les résultats de nos dosages effectués sur différents poivres :

			PIPÉRINE.
Poivre Sumatra pris dans le commerce chez différents fournisseurs (4 dosages).	8,50 %	moyenne.	—
	8,06 %		8,10 %
	8,80 %		
	7,06 %		
Poivre Singapour noir			7,15 %
— — blanc			9,15 %
— Penang			5,24 %

Le poivre Singapour blanc nous a présenté une proportion de pipérine plus considérable. L'absence du péricarpe inerte, dans ce poivre, explique cette richesse plus considérable.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le phosphure de zinc; par M. H. HAGER (1).

Ce composé, employé en thérapeutique, est préparé par l'action d'un courant de vapeur de phosphore sur du zinc fondu, dans un courant d'hydrogène. C'est une masse cristalline, grise, cassante, parsemée de cristaux rhomboïdaux. Densité = 4,72. Le phosphure de zinc est volatil à une température élevée ; son point de fusion est plus élevé que celui du zinc. Il répand une odeur de phosphure quand on le broie et se dissout dans les acides minéraux avec dégagement d'hydrogène phosphoré. Il ne s'altère pas à l'air à froid ; à chaud, il se convertit en phosphate. Il renferme 25 $^0/_0$ de phosphore.

Son action, sur l'économie, est analogue à celle du phosphore, mais 6 à 8 fois moindre. On l'administre en poudre ou en pillules à la dose de $0^{gr},005$ à $0^{gr},01$.

Préparation de l'iodure d'arsenic; par M. BABCOCK (2).

On dissout l'acide arsénieux dans l'acide iodhydrique et l'on évapore à sec. On obtient ainsi des écailles cristallines jaune-orange, entièrement solubles dans l'eau, tandis que l'iodure préparé directement par l'iode et l'arsenic laisse généralement un résidu jaunâtre insoluble.

Sur l'acide hypovanadique Va^2O^4 et sur ses combinaisons; par M. J.-K. CROW (3).

Le tétroxyde de vanadium ou oxyde hypovanadique Va^2O^4 a été décrit en premier lieu par Berzelius, mais les beaux travaux

(1) *Pharmac. Centralhalle*, t. XVII, p. 233.
(2) *Archiv der Pharmacie* (3), t. IX, p. 455.
(3) *Journal of the chemical Society*, 1876, t. II, p. 453.

publiés ces dernières années par M. Roscoe sur le vanadium rendaient de nouvelles recherches nécessaires sur ce sujet.

L'oxyde hypovanadique se produit par la réduction des solutions acides de pentoxyde ainsi que par l'oxydation du trioxyde à l'air. On peut le préparer aussi en chauffant le chlorure au rouge dans un courant de CO^2. Préparé par ce dernier procédé, il renferme toujours un peu de pentoxyde. C'est une poudre amorphe, d'un vert foncé, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et dans les acides. Conservé dans des flacons mal bouchés, il absorbe lentement l'oxygène de l'air pour se transformer en pentoxyde.

Comme l'a déjà signalé Berzelius, l'oxyde hypovanadique peut fonctionner comme acide et comme base.

La solution du sulfate ou du chlorure hypovanadique, additionnée goutte à goutte d'une solution froide de carbonate sodique, donne un précipité gris d'hydrate hypovanadique et la solution devient incolore. Un excès de carbonate dissout le précipité avec une couleur brune ; si le composé hypovanadique reste en excès, la solution surnageante est bleue. L'hydrate hypovanadique absorbe rapidement l'oxygène de l'air ; aussi faut-il le filtrer dans un courant de CO^2 et le sécher dans le vide. Cet hydrate desséché constitue une masse amorphe noire insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans les alcalis. Il a pour composition $Va^2O^4+7H^2O$. Chauffé à 100°, dans un courant de CO^2, il perd $4H^2O$.

Sulfates hypovanadiques : 1° *Trisulfate* $Va^2O^4.3SO^3+6H^2O$. — On dissout l'oxyde vanadique dans l'acide sulfurique concentré et on réduit la solution par l'acide sulfureux ; on évapore ensuite la solution au bain-marie. Le sulfate hypovanadique produit reste sous la forme d'une masse cristalline bleu clair qu'on sèche sur une plaque de porcelaine poreuse et qu'on lave à l'éther. Gerland a obtenu ce sel avec $4H^2O$, en précipitant la solution aqueuse concentrée par de l'acide sulfurique concentré.

Ce sel est très-déliquescent ; exposé longtemps à l'air, il se transforme en une masse sirupeuse renfermant de beaux cristaux bleus qui n'ont pas été analysés, faute de matière. Le sulfate hypovanadique se dissout lentement dans l'eau froide, rapidement dans l'eau bouillante ; il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

2° *Disulfate* $Va^2O^4.2SO^3+7H^2O$. — Il se produit par l'action de l'alcool absolu sur le trisulfate et forme une poudre déliques-

cente bleu clair. Évaporée à sec, sa solution aqueuse laisse une masse gommeuse; si l'évaporation a lieu lentement sur l'acide sulfurique, le sel se décompose en mettant de l'oxyde insoluble en liberté. Berzelius a décrit le même sel avec $4H^2O$.

Chlorure hypovanadique $Va^2O^4Cl^2+5H^2O$. — On dissout l'acide vanadique dans l'acide chlorhydrique et l'on chauffe; il se dégage du chlore et l'on obtient une solution verte qu'on réduit par l'hydrogène sulfuré; on sépare le sulfure par le filtre et on évapore la solution bleue au bain-marie. On obtient ainsi un résidu brun, amorphe et déliquescent, soluble dans l'eau avec une couleur bleue; dans l'alcool et dans HCl, avec une couleur brune. Ces différentes colorations paraissent être dues à l'existence de divers hydrates du même oxychlorure.

Hypovanadates. — Les hypovanadates alcalins sont solubles dans l'eau; les autres sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition.

Hypovanadate de potassium $(Va^2O^4)^2K^2O+7H^2O$. — Pour le préparer, on traite une solution moyennement concentrée de chlorure ou de sulfate hypovanadique, par un excès de potasse. Après quelques heures, le mélange laisse déposer le sel potassique en lamelles cristallines d'un rouge brun ou en faisceaux de fines aiguilles. On lave ces cristaux avec un peu de potasse, puis avec de l'alcool acidulé d'acide acétique, enfin avec de l'alcool pur. Sa solution aqueuse est brune et se décolore lentement à l'air par suite de son oxydation.

Hypovanadate de sodium $(Va^2O^4)^2Na^2O+7H^2O$. — Il ressemble au sel potassique et s'obtient de même.

Hypovanadate d'ammonium $(Va^2O^4)^2(AzH^4)^2O+3H^2O$. — Précipité cristallin obtenu par l'addition d'ammoniaque à une solution aqueuse de sulfate ou de chlorure hypovanadique; on le lave à l'ammoniaque et à l'alcool, puis on le sèche dans le vide. Sa solution aqueuse est presque noire; elle est précipitée par un excès d'ammoniaque.

Hypovanadate de baryum $(Va^2O^4)^2.BaO+5H^2O$. — Précipité brun jaunâtre, obtenu par l'addition d'eau de baryte à la solution de chlorure hypovanadique. Il est amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides.

Hypovanadate de plomb $Va^2O^4.PbO$. — Précipité caillebotté brun, obtenu par double décomposition entre le sel de potassium et l'acétate ou l'azotate de plomb; la moitié de l'acide acétique

ou de l'acide azotique du sel de plomb est mise en liberté ; si c'est l'acide azotique, l'hypovanadate de plomb reste dissous en formant une solution bleue.

Hypovanadate d'argent $Va^2O^4.Ag^2O$. — Il se forme par double décomposition ; comme pour le sel de plomb, la moitié de l'acide du sel d'argent employé est mise en liberté. Poudre cristalline noire.

Dans tous ces composés, le vanadium a été dosé, soit à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potassium, soit par la pesée de l'anhydride vanadique, après fusion.

Sur la présence du vanadium dans l'oxyde d'urane ; par M. Carington BOLTON (1).

On sait que le vanadium est très-difficile à reconnaître en présence des sels d'urane, qui masquent ses réactions. L'auteur indique par quels moyens on peut le retrouver et l'isoler et, en même temps, purifier les sels d'urane. Il a opéré sur un uranate d'ammonium originaire de la Bohême. Pour en éliminer l'arsenic, il l'a dissous dans l'acide chlorhydrique et a traité la solution, maintenue à 100°, par un courant de H^2S. Le précipité brun qui se forme renferme le sulfure d'arsenic et de l'arséniosulfure d'uranium ; ce dernier composé reste insoluble lorsqu'on dissout le sulfure d'arsenic par le carbonate ammonique.

La solution, privée d'arsenic, est portée à l'ébullition avec de l'acide azotique, puis sursaturée par de l'ammoniaque qui en précipite de l'uranate d'ammonium. On redissout celui-ci dans le carbonate ammonique et l'on fait bouillir la solution pour en précipiter l'oxyde uranique. Le précipité ainsi obtenu se dissout dans l'acide chlorhydrique avec une couleur rouge qui disparaît immédiatement de nouveau et qui est due à la présence de l'acide vanadique (probablement à l'état de vanadate uranique). On calcine ce précipité uranique et on lave à l'acide chlorhydrique faible, puis à l'eau, le résidu d'oxyde uranoso-uranique vert ; la liqueur acide filtrée est exempte d'urane et renferme de l'oxyde vanadique. On purifie l'oxyde vanadique vert en le transformant en azotate que l'on fait cristalliser. L'eau-mère est colorée en rouge-orange et laisse déposer de l'acide vanadique sous la forme

(1) *The American Chemist*, 1876, p. 363.

d'une poudre jaune clair, qu'on fond avec un mélange de carbonate et d'azotate sodiques, etc.

Sur les pyrophosphates de lithium, de lithium et sodium, de lithium et potassium; par MM. M. NAMNSEN et E. CUNO (1).

Lorsqu'on ajoute du phosphate de sodium à la solution d'un sel de lithium, le mélange se trouble par la concentration, et, si l'on évapore à siccité, elle laisse une poudre blanche légère qui reste insoluble lorsqu'on reprend le résidu par l'eau. Ce sel est un peu soluble dans l'eau chaude; il renferme 1 molécule Li^2O, 1 molécule Na^2O et 1 molécule P^2O^5 (Berzelius). Il constitue en réalité un pyrophosphate et ne se forme que pendant la dessiccation du mélange. Les auteurs ont obtenu des sels analogues en employant le pyrophosphate de sodium.

Lorsqu'on ajoute ce sel à une solution de chlorure de lithium, on obtient déjà à froid un précipité si le chlorure de lithium est en excès; avec des proportions différentes, le précipité ne se produit que si l'on chauffe, et cela d'autant plus lentement que le pyrophosphate domine. Tous ces précipités sont des poudres grenues et cristallines, dont la composition varie avec la proportion des sels qu'on a fait intervenir. Voici les sels analysés, avec la proportion de chlorure de lithium et de pyrophosphate de sodium ou de potassium employés pour les préparer:

Rapport des sels.	Compos. du pyrophosphate double.
$LiCl : 2P^2O^7Na^4$	$(P^2O^7)^5\ Li^8Na^{12}$
$LiCl : P^2O^7Na^4$	$P^2O^7\ Li^2Na^2$
$2LiCl : P^2O^7Na^4$	$P^2O^7\ Li^3Na$
$5LiCl : P^2O^7Na^4$	$(P^2O^7)^3\ Li^{10}Na^2$
$LiCl : P^2O^7K^4$	$P^2O^7\ Li^3K$
$5LiCl : P^2O^7K^4$	$P^2O^7\ Li^4$.

Le pyrophosphate de potassium est plus difficile à préparer que celui de sodium, aussi renferme-t-il généralement du métaphosphate. Celui qu'ont employé les auteurs en renfermait 8 %. Le dernier sel cité renferme de la potasse et ce n'est qu'en défalquant le métaphosphate de potassium qu'on trouve la formule $P^2O^7Li^4$.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 165.

Sur l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potassium; par M. SCHACHERL (1).

La réaction fondamentale est exprimée par l'équation

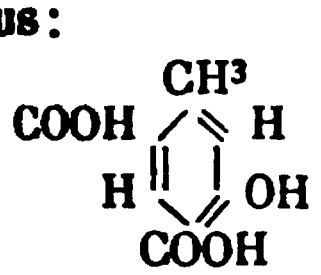
$$KClO^3+2HCl=ClO^2+Cl+KCl+H^2O.$$

Cependant les proportions de chlore et d'acide hypochlorique varient avec la concentration de HCl et la température, à cause de l'action secondaire de HCl sur ClO^2. Le maximum de chlore s'observe lorsqu'on emploie de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant; le rapport de ClO^2 : Cl est alors 2 : 35,6; à mesure que la force de l'acide chlorhydrique diminue, la quantité de chlore diminue aussi; le minimum de chlore observé s'est trouvé dans le rapport ClO^2:Cl=2:1,71. Pour le détail des expériences, nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

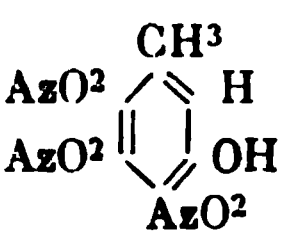
CHIMIE ORGANIQUE.

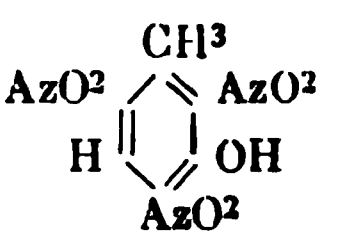
Action de l'acide azotique et des halogènes sur l'acide oxuvitique; par MM. O. EMMERLING et A. OPPENHEIM (2).

L'acide azotique étendu transforme l'acide oxuvitique en acide hydrobenzoïque, comme les autres agents oxydants. L'acide fumant, mélangé d'acide sulfurique, le convertit en *trinitrocrésylol*. Ce corps cristallise dans l'alcool en aiguilles aplaties jaunâtres, groupées en feuilles de fougère et fusibles à 106°. Son sel potassique est beaucoup plus soluble que le picrate. Ce trinitrocrésylol présente les propriétés de celui décrit par MM. Liebermann et van Dorp (t. XVI, p. 376). Si l'on envisage la constitution de l'acide oxuvitique, le trinitrocrésylol qui en dérive doit présenter une des deux formules de structure ci-dessous :



Acide oxuvitique.





Trinitrocrésylol.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 193.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1094.

L'hydrogène sulfuré transforme ce trinitrocrésylol, dissous dans l'alcool, en *dinitro-amidocrésylol* $C^6H.CH^3.OH.AzH^2(AzO^2)^2$ qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles d'un jaune de succin. Ce corps fond à 156° et se décompose peu au delà ; il est soluble dans les alcalis, insoluble dans les acides.

L'acide nitreux convertit le trinitrocrésylol, dissous dans l'alcool, en lamelles d'un jaune d'or constituant le *dinitrodiazo-amidodinitrocrésylol*, produit qui se décompose à 160° avec une violente explosion.

Traité par le chlore, l'acide oxuvitique en solution aqueuse ou alcoolique, est oxydé et se transforme en acide hydrobenzoïque. Pour éviter cette action oxydante, les auteurs ont cherché à faire agir le chlore en présence d'un dissolvant qui ne se prête pas à cette action, et ils ont employé l'acide trichloracétique ; mais ils n'ont obtenu jusqu'à présent que des produits résineux. Le brome agit comme le chlore.

Sur un nouvel éther de l'acide acéto-acétique et sur la formation de l'acide oxuvitique ; par les mêmes (1).

MM. Oppenheim et Precht ont montré la nécessité de l'intervention de l'éthylate de sodium dans la formation de l'acide oxuvitique. Les auteurs, voulant déterminer le rôle du radical éthyle dans la réaction, ont fait agir simultanément le sodium et le chloroforme sur les acétates de méthyle, d'isobutyle et d'amyle; l'acide oxuvitique a pris naissance comme avec l'acétate d'éthyle; le groupe éthyle n'intervient donc pas directement dans la synthèse de l'acide oxuvitique.

On pourrait objecter à cette conclusion que l'action du sodium sur les éthers acétiques, ayant lieu sans dégagement d'hydrogène, doit transformer le radidal acétyle en oxéthyle, et qu'ainsi on peut admettre la présence de l'éthylate de sodium à une certaine phase de la réaction. Pour répondre à cette objection, les auteurs ont traité l'acéto-acétate d'éthyle par le sodium, puis par l'amylate de sodium et le chloroforme : ici encore, il s'est formé de l'acide oxuvitique.

L'acéto-acétate d'isobutyle, préparé par le même procédé que l'éther éthylique, est un liquide limpide, d'une légère odeur de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1096.

mouil, bouillant entre 202 et 206°, et se décomposant en partie avec formation d'acide déhydracétique. Cet éther dissout vivement le sodium: le produit de la réaction, traité par l'isobutylate de sodium et le chloral, a fourni de l'acide oxuvitique pur, nouvelle preuve que la nature du radical alcoolique est sans influence sur la synthèse de cet acide.

Oxydation de l'acéto-acétate d'éthyle; par les mêmes (1).

Traité par une solution très-étendue de permanganate de potassium, cet éther s'oxyde à une douce chaleur. Les seuls produits de la réaction sont l'acide acétique et l'acide oxalique :

$$CH^3.CO\text{-}CH^2.CO^2C^2H^5 + 8O + 3KHO = CH^3.CO^2K + \begin{matrix} COOK \\ | \\ COOK \end{matrix} + C^2H^5OH + 2H^2O$$

Action de l'aniline sur l'acéto-acétate d'éthyle; par MM. A. OPPENHEIM et H. PRECHT (2).

Espérant obtenir l'anilide de l'acide acéto-acétique, les auteurs ont fait agir un excès d'aniline sur son éther éthylique. Le produit de la réation, débarrassé de l'excès d'aniline, était une masse cristalline qui n'est autre que de la *carbanilide* ou diphénylurée.

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}OC^2H^5 + 2AzH^2(C^6H^5) = CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + CO(AzH.C^6H^5)^2 + C^2H^5OH.$$

Sur quelques dérivés de l'acide déhydracétique; par MM. A. OPPENHEIM et H. PRECHT (3).

Le trichlorure de phosphore bouillant est sans action sur l'acide déhydracétique. Pour obtenir le chlorure correspondant, le mieux est de dissoudre cet acide dans l'oxychlorure de phosphore; on chauffe cette solution et on y ajoute peu à peu du pentachlorure de phosphore (2 moléc. PCl^5 pour 1 moléc. d'acide). On verse

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1098.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1098.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1099.

le produit de la réaction dans l'eau et on lave à la soude faible la résine très-colorée qui se sépare ; il reste ainsi une substance cristalline qui peut être obtenue en aiguilles rougeâtres par cristallisation dans l'alcool. Ce corps constitue le *chlorure déhydracétique* $C^8H^6O^2Cl^2$. Il fond à 101°, ne distille pas sans décomposition et n'est décomposé par l'eau qu'à 200°, aussi peut-on le distiller avec la vapeur d'eau. On n'a pas pu y substituer un autre groupe OH par du chlore. Ce résultat conduit à admettre dans l'acide déhydracétique *un* groupe COOH et *un seul* groupe OH ; le quatrième atome d'oxygène doit alors être directement lié au carbone.

Le *déhydracétate d'éthyle* $C^8H^7O^4.C^2H^5$ (obtenu par le sel d'argent et l'iodure d'éthyle) fond à 91°,6. Pour le transformer en *amide* $C^8H^7O^3.AzH^2$, on le dissout dans l'alcool ammoniacal et l'on évapore cette solution ; on peut aussi opérer avec l'ammoniaque aqueuse et l'acide déhydracétique, en évaporant la solution à sec. On obtient ainsi des aiguilles groupées en sphères, fusibles à 208°,5, solubles dans l'éther, l'alcool, l'eau bouillante. Cette amide commence à se sublimer déjà à 130°.

Déhydracétanilide $C^8H^7O^3.AzHC^6H^5$.—On l'obtient en chauffant l'acide déhydracétique avec un excès d'aniline. On enlève ensuite cet excès par l'addition d'un acide. Elle cristallise dans l'éther et dans l'alcool en fines aiguilles blanches, distillables avec la vapeur d'eau et fusibles à 115°. Elle se dissout dans HCl étendu et forme un chloroplatinate très-instable. L'acide chlorhydrique concentré la dédouble à chaud.

Acide chlorodéhydracétique $C^8H^7ClO^4$. — Petites aiguilles fusibles à 93°, obtenues par l'action du chlore sur une solution chloroformique d'acide déhydracétique. L'action d'un excès de chlore produit une combinaison liquide qui reste à examiner.

Acide bromodéhydracétique $C^8H^7BrO^4$. — Cristaux grenus, jaunâtres, obtenus comme l'acide chloré.

Action de H *naissant sur l'acide déhydracétique.* – L'acide iodhydrique résinifie l'acide déhydracétique. Le zinc et l'acide chlorhydrique, en agissant sur sa solution alcoolique, donnent naissance à un acide plus hydrogéné, qu'on isole en reprenant par l'éther le résidu de l'évaporation de la solution alcoolique. Ce nouvel acide cristallise en lamelles composées d'aiguilles microscopiques ; il est plus soluble dans l'eau que l'acide déhydracétique, ne donne pas de réaction avec le chlorure ferrique et fond à 187°.

l constitue en même temps un produit d'addition et un produit le désoxydation.

Les caractères et dédoublements de l'acide déhydracétique sont xprimés par la formule de structure :

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & OH & COOH \\ | & | & | \\ CO & C = & C \\ | & | & | \\ CH^2 - & C = & CH^2. \end{array}$$

Sur les dérivés de l'acide diméthylprotocatéchique et de l'acide méthylprotocatéchique ou vanillique; par **MM. F. TIEMANN et Kaeta Ukimori MATSHOTO** (1).

Acide diméthylprotocatéchique $C^6H^3(OCH^3)^2CO^2H$. — On l'a préparé par l'oxydation du méthyleugénol. Pour cela, on émulsionne 1 p. de méthyleugénol avec 10 ou 15 p. d'eau à 80 ou 90° et on y fait couler, en agitant sans cesse, une solution de 3,5 p. de permanganate de potassium dans 20 à 30 parties d'eau à 80-90°; on filtre pour séparer l'hydrate manganique déposé; on concentre et on précipite par l'acide chlorhydrique. On purifie l'acide diméthylprotocatéchique déposé par cristallisation dans l'eau bouillante. Il forme alors des aiguilles blanches, fusibles à 174-175° (non corrigé).

Acide nitrodiméthylprotocatéchique :

$$C^6H^2(AzO^2)\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^2 \\ COOH\end{matrix}\right. = C^9H^9AzO^6.$$

On délaie l'acide diméthylprotocatéchique, séché à 100°, dans de l'acide azotique de 1,25 de densité, puis on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la réaction s'établisse. Quand elle est terminée, on étend d'eau. Les produits nitrés se précipitent en flocons jaunes, qui ne se déposent que lentement. On lave ces flocons à l'eau froide et on les fait digérer avec de l'ammoniaque qui dissout l'acide nitré et laisse les corps secondaires. On reprécipite la solution ammoniacale par HCl et on fait cristalliser le précipité dans l'eau bouillante.

L'acide nitrodiméthylprotocatéchique cristallise en aiguilles jaunes peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouil-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 937.

lante, l'alcool et l'éther. Ses cristaux renfermant $^1/_2$ H^2O qui se dégage à 100°. C'est un acide monobasique.

Les produits secondaires de la préparation de cet acide renferment des dérivés nitrés de la diméthylpyrocatéchine.

Nitrodiméthylpyrocatéchine $C^6H^3(AzO^2)(OCH^3)^2$.—C'est à peu près le seul produit secondaire qui accompagne le précédent lorsqu'on emploie de l'acide azotique de 1,25 de densité. Pour l'isoler, on lave à l'eau la portion insoluble dans AzH^3, et on la fait cristalliser dans l'alcool faible. Elle cristallise en belles aiguilles jaunes, fusibles à 95-96°; peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Trinitrodiméthylpyrocatéchine $C^6H(AzO^2)^3(OCH^3)^2$. — Elle se forme par l'action de l'acide nitrique fumant sur le dérivé mononitré; il n'a pas été possible de remplacer le 4e atome d'hydrogène par AzO^2. L'eau le précipite sous la forme d'une masse blanche, cristallisable dans l'alcool en prismes brillants, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il fond à 144-145°. Chauffée avec de l'ammoniaque alcoolique, elle fournit une combinaison cristalline rouge, remarquable par son insolubilité dans tous les dissolvants habituels.

L'acide azotique de 1,35 de densité convertit la mononitrodiméthylpyrocatéchine en *dinitrodiméthylpyrocatéchine* qui n'a pu être isolée à l'état de pureté.

Sels de l'acide nitrodiméthylprotocatéchique.—Le *sel d'ammonium*, $C^9H^8(AzH^4)AzO^6$, qu'on obtient en chauffant l'acide avec de l'ammoniaque alcoolique à 100°, cristallise par le refroidissement en aiguilles jaune pâle très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Il perd déjà de l'ammoniaque à 100°. Sa digestion avec un excès de AzH^3 alcoolique, à 100°, donne naissance à des combinaisons basiques.

Le *sel d'argent* $C^9H^8AgAzO^6$, obtenu par double décomposition, est soluble dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en belles aiguilles d'un jaune pâle, qui ne noircissent pas à la lumière.

L'*éther* $C^9H^8(C^2H^5)AzO^6$ s'obtient en saturant de gaz HCl une solution alcoolique d'acide libre, distillant une partie de l'alcool et précipitant le résidu par l'eau. C'est une huile jaune qui ne tarde pas à se concréter et qui cristallise dans l'alcool faible en prismes nacrés aplatis, fusibles à 99-100°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Cet éther se produit aussi par la nitration de l'éther diméthylprotocatéchique.

Ether de l'acide diméthylprotocatéchique $C^9H^9(C^2H^5)O^4$. — On l'obtient, comme l'éther nitré, en partant de l'acide diméthylprotocatéchique. Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 43-44° et distillant à 295-296° (non corrigé).

Chlorostannite amido-diméthylprotocatéchique

$$C^6H^2(AzH^2)\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^2\\COOH\end{matrix}\right. . HCl+SnCl^2.$$

Tables cristallines jaunes, qu'on obtient en réduisant l'acide nitrodiméthylprotocatéchique par l'étain et l'acide chlorhydrique, filtrant et concentrant. Le chlorhydrate amido-diméthylprotocatéchique, qui reste après précipitation de l'étain par H^2S, est un corps très-instable. Sa solution se colore par la concentration en vert, en bleu, et finalement en violet foncé ; le sel cristallisé n'a pu en conséquence être obtenu pur. L'acide amidé libre n'a pas non plus pu être isolé.

Acide nitracétovanillique $C^{10}H^9AzO^7=C^6H^2(AzO^2)\begin{matrix}OCH^3\\-O.C^2H^3O.\\COOH\end{matrix}$ — On ne peut obtenir directement le dérivé nitré de l'acide vanillique ou méthylprotocatéchique, mais on prépare facilement celui de sa combinaison acétylique. Il suffit d'arroser cette dernière avec de l'acide azotique fumant, en refroidissant, puis de verser le produit de la réaction dans de l'eau froide. Le dérivé nitré se dépose en partie en flocons cristallins, en partie sous la forme d'une masse visqueuse jaune, qui se solidifie peu à peu. Le dépôt a lieu plus rapidement si on neutralise en partie l'excès d'acide azotique. On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool faible.

La nitracétovanilline forme de fines aiguilles incolores, qui fondent à 181-182° (non corrigé) en se décomposant en partie. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, aisément soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Acide nitrovanillique $C^8H^7AzO^6=C^6H^2(AzO^2)\begin{matrix}OCH^3\\-OH\\COOH\end{matrix}$. — Il se produit aisément par l'action de la soude sur le composé précédent. La solution concentrée et refroidie, additionnée d'acide sulfurique, laisse précipiter l'acide nitrovanillique, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool faible. Il forme des aiguilles

blanches et brillantes, denses, commençant à se décomposer à 210°, sans fondre. Il est peu soluble dans l'eau bouillante dont il ne se sépare pourtant que très-lentement, sous la forme d'une huile qui se concrète peu à peu. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

L'ammoniaque aqueuse le dissout avec une couleur jaune, et la solution fournit, par l'évaporation, un mélange d'acide libre et du sel d'ammonium. Le sel de sodium cristallise facilement en belles aiguilles jaunes.

Recherches sur les groupes de la térébenthine et du camphre; par MM. V. MEYER et Fr.-V. SPITZER (1).

Les recherches relatives à la constitution des terpènes $C^{10}H^{16}$ n'ont pas été étendues à la synthèse des homologues supérieurs; c'est cette lacune que les auteurs ont cherché à combler. Ils ont choisi pour point de départ le composé $C^{10}H^{15}Cl$, que M. Pfaundler a obtenu par l'action de PCl^5 sur le camphre, et qu'on peut envisager comme un *chloroterpène;* car il donne par élimination de HCl le même cymène que celui qui résulte de la déshydrogénation des terpènes.

Le remplacement du chlore par du méthyle dans ce chloroterpène, par l'action de l'iodure de méthyle et du sodium, a échoué jusqu'à présent; mais la substitution de l'éthyle au chlore réussit facilement.

Etherpène. — On a chauffé au bain-marie, dans un appareil à reflux, terminé par un tube plongeant dans une colonne de 330^{mm} de mercure, 1 moléc. $C^{10}H^{15}Cl$ avec 1 $^1/_2$ moléc. d'iodure d'éthyle et environ 3 atomes de sodium, en présence de benzine pure (200 à 250 grammes pour 100 grammes de chloroterpène). Après 16 heures d'ébullition, le sodium est remplacé par des croûtes salines. Pour achever complétement la réaction, on fait de nouveau bouillir durant 8 heures, après avoir ajouté une nouvelle quantité (45 grammes) d'iodure d'éthyle. La solution benzinique décantée laisse par la distillation une huile qu'on sèche sur du chlorure de calcium. Cette huile bout entre 140 et 210°. Après plusieurs rectifications, elle fournit un produit passant de 145 à 160° et qui cristallise par le refroidissement.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*. t. IX, p. 877.

On exprime les cristaux déposés, on les rectifie et on les fait cristalliser dans l'éther. C'est *l'éthylterpène* ou *étherpène* $C^{10}H^{15}-C^{2}H^{5}$. Les portions supérieures du produit brut présentent l'odeur du cymène, mais n'ont pas encore été examinées.

L'étherpène ressemble au camphre par son aspect et par son odeur; cependant sa consistance est plus cireuse. Il fond à 63°,5, et bout sans décomposition à 153° (non corr.). Il se volatilise très-rapidement déjà à la température ordinaire. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, la benzine, etc.

Nouvelle méthode de préparation des hydrocarbures, diphényle et isodinaphtyle, et action des chlorures métalliques sur quelques hydrocarbures à une température élevée; par **H. Watson SMITH** (1).

Si l'on fait passer à travers un tube chauffé au rouge un mélange de vapeurs de benzine et de trichlorure d'antimoine ou de tétrachlorure d'étain, il se forme du diphényle en quantité beaucoup plus forte que par la benzine seule. C'est certainement le meilleur mode de préparation du diphényle.

Traité de même, le toluène ne donne pas de résultats satisfaisants. La naphtaline et le trichlorure d'antimoine fournissent de l'isodinaphtyle. L'emploi du trichlorure d'antimoine est préférable à celui du tétrachlorure d'étain, car avec ce dernier, il se dépose beaucoup de charbon, qui souvent bouche le tube.

Le véritable point de fusion de l'isodinaphtyle est 187°, et non 204°, comme on l'a indiqué.

Dérivés de substitution de l'hydrocérulignone;
par **M. M. HAYDUCK** (2).

Dichloracétylhydrocérulignone $C^{12}H^{2}Cl^{2}\left\{\begin{matrix}(OCH^{3})^{4}\\(O.C^{2}H^{3}O)^{2}\end{matrix}\right.$. — L'auteur a cherché à remplacer dans l'acétylhydrocérulignone le groupe acétoxylique par du chlore, afin d'arriver ensuite, par substitution de H à Cl, à un diphényle tétrahydroxylé. Mais le perchlorure de phosphore agit sur l'acétylhydrocérulignone, non par substitution du chlore au groupe acétoxylique, mais par substitution du chlore à l'hydrogène, de manière à produire la dichloracétohydrocérulignone. La réaction n'est pas très-énergique; le mélange

(1) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 199.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 928.

se liquéfie, puis se concrète de nouveau par le refroidissement. On purifie le dérivé dichloré par cristallisation dans l'alcool. Ce dérivé cristallise en petits prismes incolores bien développés, fusibles à 172°.

Dichlorhydrocérulignone $C^{12}H^2Cl^2\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^4\\(OH)^2\end{matrix}\right.$. — Elle se forme par l'action de la potasse alcoolique sur le dérivé chloré précédent. La combinaison potassique $C^{12}H^2Cl^2\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^4\\(OK)^2\end{matrix}\right.$, qui est le produit immédiat de la réaction, est à peu près insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau, et cristallise en aiguilles de sa solution concentrée. Cette solution, additionnée d'un acide, fournit un précipité gélatineux blanc qui est la dichlorhydrocérulignone. Celle-ci est peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose en petites tables rhombiques, brillantes et incolores, fusibles à 220°.

La combinaison barytique $C^{12}H^2Cl^2(OCH^3)^4O^2Ba$ forme un précipité amorphe, qui jaunit à chaud.

Dibromacétylhydrocérulignone $C^{12}H^2Br^2\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^4\\(O.C^2H^3O)^2\end{matrix}\right.$. — A une solution acétique d'acétylhydrocérulignone, on ajoute la quantité voulue de brome, puis on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool. Aiguilles incolores, fusibles à 178°.

Saponifié par la potasse alcoolique, ce composé fournit la combinaison potassique très-peu soluble de la *dibromhydrocérulignone*. Celle-ci, mise en liberté par un acide, cristallise dans l'alcool bouillant ou dans la benzine en prismes très-nets, qui fondent à 262°.

Tétrabromhydrocérulignone $C^{12}Br^4(OCH^3)^4(OH)^2$. — Aiguilles soyeuses, fusibles à 217-218°, qui se produisent par l'action d'un excès de brome sur l'acétylhydrocérulignone en solution acétique, à chaud.

Recherches sur la rosaniline; par MM. Emile FISCHER et Otto FISCHER (1).

Dans un travail sur l'acide rosolique et sur ses relations avec la rosaniline, MM. Graebe et Caro (2) sont arrivés pour cette dernière à la formule de structure

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 891.
(2) *Bulletin*, t. XXI, p. 323.

$$C^6H^3(AzH^2)\left\{\begin{matrix}CH^2.C^6H^4AzH\\CH^2.C^6H^4AzH\end{matrix}\right.$$

; sa transformation en acide rosolique

$$C^6H^3OH\left\{\begin{matrix}CH^2.C^6H^4O\\CH^2.C^6H^4O\end{matrix}\right.$$

osaniline perd tout son azote qui est remplacé par des groupes gènes. Une semblable transformation rend bien compte des tions qui existent entre la rosaniline et l'acide rosolique, mais roduction de combinaisons diazoïques intermédiaires, qui lui rent de base, s'explique plus difficilement. L'examen des comnisons hydraziniques de la rosaniline a amené les auteurs à fier ces combinaison diazoïques. Cette étude les a conduits à te conclusion que la rosaniline, la leucaniline et l'hydrocyanosaniline constituent des triamines qui ont pour formules

$$C^{20}H^{13}(AzH^2)^3,\quad C^{20}H^{15}(AzH^2)^3\quad \text{et}\quad C^{20}H^{14}(CAz)(AzH^2)^3;$$

k que, en outre, la leucaniline a pour base un hydrocarbure $C^{20}H^{14}$.

Le dérivé diazoïque de la rosaniline a été étudié par MM. Caro et Wanklyn, qui lui ont assigné la formule $C^{20}H^{10}O^6$ (action de AzO^4K sur 1 moléc. de rosaniline, puis dégagement de Az^6 par l'action de l'eau). Cette formule, qui n'a pas été prise en considération par MM. Graebe et Caro, avait besoin de confirmation. Pour la contrôler, les auteurs ont analysé le *chloraurate*, le seul sel cristallisable de diazorosaniline qu'ils aient pu obtenir. Ce sel forme des flocons cristallins jaune clair, qu'on peut laver à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Séché dans le vide, il a pour composition

$$C^{20}H^{13}Az^6Cl^3.3AuCl^3+H^2O.$$

La molécule d'eau que renferme ce sel paraît bien être de l'eau de cristallisation, car les cristaux changent d'aspect à l'air sec et reprennent leur aspect primitif à l'air humide. Une détermination directe de l'eau de cristallisation est impossible, vu l'instabilité de ce sel. Ce dernier détone par la chaleur et est décomposé par l'eau, avec dégagement d'azote en quantité théorique. Le produit de cette décomposition, en partie soluble dans la potasse, ne paraît pas renfermer d'acide rosolique, celui-ci étant sans doute oxydé par le chlorure d'or mis en liberté.

L'analyse du *chloroplatinate*, entrevue par M. Hofmann, confirme la formule trouvée pour le sel d'or ; elle a conduit en effet à la for-

mule $(C^{20}H^{13}Az^{6}Cl^{3})^{2}.3PtCl^{4}+8H^{2}O$. Ce sel dégage la quantité théorique d'azote (8 %) par l'action de l'eau, et le produit de la réaction renferme de l'acide rosolique, qui résiste à l'action de $PtCl^{4}$.

D'après cela, la diazorosaniline présente bien les caractères des combinaisons diazoïques, et les auteurs lui assignent la formule $C^{20}H^{13}(Az^{2}Cl)^{3}$. Une semblable constitution rendrait vraisemblable la présence de 3 groupes AzH^{2} dans la rosaniline. Comme néanmoins la présence d'un groupe AzH ne serait pas impossible, ce groupe pouvant, par une transposition moléculaire, donner également un groupe diazoïque, les auteurs ont cherché et trouvé une nouvelle preuve de leur manière de voir dans le dérivé diazoïque de l'hydrocyanorosaniline.

L'hydrocyanorosaniline $C^{20}H^{20}(CAz)Az^{3}$, découverte par M. H. Mueller, est une base qui résulte de la fixation de CAzH sur la rosaniline. Sa formation a lieu par fixation de CAzH aux groupes azotés ou au radical hydrocarboné. Le premier cas impliquerait la présence de 2 groupes AzH dans la rosaniline, suivant l'hypothèse de MM. Graebe et Caro ; l'hydrocyanorosaniline renfermerait 2 groupes AzH^{2} et 1 groupe AzH uni à CAz. Dans le second cas, la fixation ne pourrait se faire sans transposition moléculaire que si la rosaniline renferme $3AzH^{2}$ et un résidu carboné non saturé. Dans les deux cas l'hydrocyanorosaniline représente une triamine. L'étude du dérivé diazoïque de cette base justifie la seconde manière de voir.

Ce dérivé a été obtenu par l'action de l'acide azoteux sur le chlorhydrate d'hydrocyanorosaniline, puis converti en chloraurate, dont l'analyse a conduit à la formule $C^{20}H^{14}(CAz)Az^{6}Cl^{3}.3AuCl^{3}$. Sa décomposition par l'eau a dégagé tout l'azote et a donné l'acide hydrocyanorosolique de MM. Graebe et Caro.

Il suit de là que l'hydrocyanorosaniline est une triamine résultant de l'addition de CAzH au reste carboné de la rosaniline, qui, elle-même, doit constituer une triamine $C^{20}H^{13}(AzH^{2})^{3}$, s'il n'y a pas eu transposition moléculaire.

On ne pourrait guère élever que deux objections contre cette formule de la rosaniline : la difficulté d'expliquer sa transformation en acide rosolique, si celui-ci possède la formule que lui assignent MM. Graebe et Caro ; ensuite et surtout le désaccord qu'elle présente avec les recherches de M. A.-W. Hofmann sur les rosanilines méthylées.

Si la formule de l'acide rosolique de MM. Graebe et Caro, qui en font un composé quinonique $C^{20}H^{15}(OH)(O^2)$, était démontrée, ce qui n'est pas (la seule raison qui plaide contre la présence des 3 groupes OH réside dans l'impossibilité où se sont trouvés ces savants d'en obtenir le dérivé triacétylé), il faudrait, pour lever la première objection, admettre une transposition moléculaire dans le passage de la rosaniline à l'acide rosolique.

L'objection basée sur les rosanilines méthylées s'appuie sur la substitution de 3 radicaux alcooliques seulement à l'hydrogène des groupes amidé et inidé. Mais il faut remarquer que la formule habituelle de la rosaniline permet de prévoir aussi un dérivé tétrasubstitué. Il n'est du reste pas démontré que la production d'un ammonium, pour les amines complexes, soit nécessairement précédée de la substitution totale de l'hydrogène uni à l'azote. Cela n'a pas lieu par exemple pour les combinaisons hydraziniques qui peuvent donner des ammoniums correspondants lorsque un seul des 3 atomes d'hydrogène typiques est remplacé par de l'éthyle.

Enfin, la formule $C^{20}H^{13}(AzH^2)^3$ suppose l'existence d'un carbure $C^{20}H^{16}$; or, l'existence de celui-ci, malgré les tentatives de MM. Graebe et Caro, n'a pas encore pu être constatée; les auteurs n'ont pas mieux réussi en partant de la rosaniline et de l'acide rosolique, mais ils ont été plus heureux en partant de la leucaniline.

Les travaux de M. Hofmann et de MM. Caro et Wanklyn ne fournissent que peu de données relativement au dérivé diazoïque de la leucaniline. Les auteurs l'ont préparé par l'action d'un courant de AzO^2H dans une solution chlorhydrique de leucaniline; cette solution se colore d'abord en vert foncé, puis en rouge clair; l'addition d'alcool éthéré précipite le chlorhydrate diazoïque sous la forme d'une masse visqueuse jaune, dont la composition a été établie par l'analyse du chloraurate $C^{20}H^{15}Az^6Cl^3.3AuCl^3+H^2O$.

Ce chlorhydrate se dissout dans l'eau avec une couleur vert-bleu; l'ébullition le décompose avec production d'un volumineux précipité brun sale, incomplétement soluble dans la potasse. La décomposition par l'alcool ne se produit pas avec netteté. Aussi pour arriver au carbure précédent, les auteurs ont-ils eu recours au procédé employé récemment par MM. Liebermann et Scheiding : action de AzO^2H sur la solution sulfurique de la base et décomposition immédiate par l'alcool (t. XXV, p. 327).

300 grammes de leucaniline, obtenue par la réduction de la rosaniline par le zinc en poudre, furent dissous dans 1,500 grammes d'acide sulfurique concentré. Cette solution fut traitée, par portions de 40 grammes, par un courant de AzO^2H, dont l'excès était finalement chassé par un fort courant d'air, après quoi le produit était versé chaque fois lentement dans 250 grammes d'alcool bouillant. Les différentes portions réunies, neutralisées par un alcali, furent évaporées au quart du volume total et additionnées d'eau. Il se sépara une huile qu'on épuisa par l'éther. Celui-ci laissa un résidu qui, après lavage à la soude concentrée, fut soumis à la distillation. La majeure partie passa au delà de 360° et fournit 85 grammes d'un produit qui fut desséché par du sodium, puis rectifié. On obtint ainsi 55 grammes d'une huile dense, jaune clair, avec une fluorescence bleuâtre, prenant une consistance pâteuse dans un mélange réfrigérant et laissant déposer à la longue de petits cristaux grenus. Cette huile est pourtant composée presque entièrement d'un carbure solide qu'on isole par cristallisation dans l'alcool méthylique ; celui-ci l'abandonne sous la forme d'une huile qui cristallise après quelques jours. Finalement, ce produit a été obtenu en agrégations sphéroïdales composées de petits prismes. L'analyse de ce carbure a conduit à la formule prévue $C^{20}H^{18}$ (trouvé : 92,7°/₀C et 7,05,H au lieu de 93 et 7).

Ce carbure est soluble dans l'éther, la benzine et la ligroïne, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'esprit de bois. Il fond à 58° et distille bien au-dessus de 360°, et ne cristallise que très-difficilement, même quand il est pur. Il donne des dérivés nitrés et bromés mal cristallisés. Son oxydation par l'acide chromique le transforme en une acétone $C^{20}H^{16}O$, qui cristallise dans la ligroïne en lamelles incolores, groupées en mamelons, fusibles à 148-149°. Une oxydation plus avancée paraît le décomposer complétement.

Le carbure $C^{20}H^{18}$, sur la constitution duquel les données précises font défaut, est différent des dibenzylbenzines de Zincke et du diphénylcrésylméthane de Hemilian ; peut-être représente-t-il pourtant le troisième isomère de la benzylbenzine.

Réponse au sujet de la note de MM. Em. et O. Fischer, par M. C. ZULKOWSKI (1).

L'auteur rappelle que, dans un travail qui n'a eu qu'une publicité restreinte (2), il a émis des opinions qui se rapprochent de celles développées par MM. Em. et O. Fischer. Nous nous bornerons à indiquer ici l'idée générale qui a guidé M. Zulkowski. Il admet que la rosaniline dérive d'un carbure $C^{18}H^{12}$, dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par du méthyle et 3 atomes par les groupes AzH^2, soit $C^{18}H^6\left\{\begin{matrix}H(CH^3)^2\\(AzH^2)^3\end{matrix}\right.$; dans l'acide rosolique, 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes OH, de sorte qu'il se représente par la formule $C^{18}H^6\left\{\begin{matrix}H^3\\(OH)^3\end{matrix}\right.$.

La violaniline, la chrysotoluidine, la diphénylrosaniline, etc., offrent des relations analogues.

L'auteur termine en émettant l'hypothèse que le carbure que MM. E. et O. Fischer ont obtenu, en partant de la leucaniline, représente la dicrésylbenzine :

$$C^6H^4.CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4.CH^3,$$

c'est-à-dire l'homologue du carbure $C^{18}H^{14}$, qu'il admet lui-même comme base des leuco-dérivés de la violaniline, etc.

Sur le métaxylénol ; par MM. E. ARMSTRONG et GASKELL (3).

Après avoir rappelé les recherches de M. Fittig et de M. Wurtz, qui ont obtenu, le premier, un xylénol liquide, en partant du mésitylène ; le second, un xylénol solide à l'aide du xylène du goudron de houille, les auteurs annoncent avoir obtenu deux xylénols isomériques, l'un solide, l'autre liquide, en fondant avec la potasse l'acide sulfonique du xylène du goudron de houille, distillant à 136°. Ces deux xylénols furent séparés par la cristallisation des sels barytiques de leurs dérivés sulfo-conjugués. L'un est le métaxylénol fusible à 76° et identique avec celui de M. Wurtz ; l'autre,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1073.
(2) *Wiener Akad. Ber.*, t. LIX, p. 133. — 1869.
(3) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 218.

est un métaxylénol liquide. Le sel barytique de son acide sulfo-conjugué cristallise avec $2H^2O$ (le sel barytique correspondant au métaxylénol solide renferme $3H^2O$).

Pour régénérer les xylénols de leurs dérivés sulfo-conjugués, les sels potassiques de ces derniers étaient chauffés en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique.

Traité par le brome, l'acide métaxylénol-sulfureux se transforme d'abord en dérivé monobromé $C^6HBr(CH^3)^2.(SO^3H).OH$, puis en dibromoxylénol $C^6HBr^2(CH^3)^2.OH$, fusible à 80°, qui se produit aussi par l'action du brome sur le xylénol. L'action de l'acide azotique sur l'acide métaxylénol-sulfureux donne un dérivé dinitré cristallisé.

Sur le dédoublement du tétrachlorure de naphtaline; par MM. F. KRAFFT et F. BECKER (1).

MM. Faust et Saame, dans leurs recherches sur les dérivés chlorés de la naphtaline, n'ont obtenu que deux dichloronaphtalines isomériques, au lieu de six qu'avait décrites Laurent. L'un de ces isomères, la naphtaline bichlorée α, fond à 35-36° ; l'autre, la dichloronaphtaline β, fond à 68°. La première s'obtient par le dédoublement du tétrachlorure de naphtaline, sous l'influence de la potasse alcoolique. Les auteurs confirment ce fait ; mais ils ont obtenu un résultat différent par l'action de la chaleur seule, en portant brusquement à l'ébullition de petites quantités (1 gramme) de tétrachlorure de naphtaline. Par le refroidissement, le produit se prenait en une masse cristalline qui, après distillation et cristallisation dans l'alcool, fondait à 68° et bouillait à 286-287° : c'est la dichloronaphtaline β $C^{10}H^6Cl^2$.

Si la distillation a lieu lentement, et sur des quantités plus fortes de tétrachlorure, on obtient un mélange des dichloronaphtalines α et β, qu'on peut séparer en suivant les indications de MM. Faust et Saame.

Sur la trinaphtylène-diamine; par MM. M. SALZMANN et H. WICHELHAUS (2).

La nitrobenzine et l'aniline réagissent l'une sur l'autre en donnant une base $C^{18}H^{15}Az^3$, identique avec le bleu d'azodiphényle,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1088.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1107.

et qui, en perdant ensuite AzH^3, se tranforme en triphénylène-lène-diamine.

La naphtylamine et la nitronaphtaline devraient fournir de même la base $C^{30}H^{21}Az^3$ (rouge de Magdala) ; mais la réaction va immédiatement plus loin et conduit tout de suite à la trinaphtylène diamine $(C^{10}H^6)^3Az^2$,

$$2C^{10}H^7AzH^2+C^{10}H^7(AzO^2)=AzH^3+2H^2O+C^{30}H^{18}Az^2.$$

On chauffe dans des tubes à 190-220° un mélange de naphtylamine, de chlorhydrate de naphtylamine et de nitronaphtaline, molécule pour molécule. Le rendement est à peu près théorique. On traite la masse résineuse, d'un noir violacé, qui est parsemée de cristaux de sel ammoniac, par de l'eau pour dissoudre ce sel ; puis on l'additionne de potasse et on la soumet à l'action d'un courant de vapeur d'eau pour chasser la naphtylamine et la nitronaphtaline restées sans avoir réagi. On dissout ensuite la base dans l'alcool et on la précipite par l'eau. On peut effectuer la réaction en vase ouvert, chauffé à 150° au bain d'huile.

La trinaphtylène-diamine retient une molécule d'eau, qu'elle ne perd lentement qu'à 125°. C'est une poudre amorphe, d'un bleu noir, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans le chloroforme et dans la benzine chaude avec une couleur rouge. Elle commence à se décomposer à 180° à l'air libre. On n'a pas pu y introduire une molécule AzH^3, ce qui aurait produit le rose de naphtaline. Le chlorhydrate, obtenu par l'action d'un courant de HCl dans la solution chloroformique, constitue une poudre violette amorphe. Cette base et ses sels donnent, en teinture, des tons d'un rouge violet, qui manquent de beauté.

Sur l'apiine ; par M. E. von GERICHTEN (1).

Ce corps, découvert par Braconnot dans le persil, et rangé par lui parmi les substances pectiques à cause de sa tendance à former gelée, a été étudié en dernier lieu par Planta et Wallace en 1850, puis par Lindenborn en 1867; le travail de ce dernier a passé complétement inaperçu.

Planta et Wallace assignent à l'apiine la formule $C^{24}H^{28}O^{13}$; une ébullition prolongée avec l'eau la transforme en un com-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1121.

posé $C^{24}H^{32}O^{15}$. D'après ces auteurs, l'apiine fond à 180° et se décompose vers 200°; elle est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide.

D'après Lindenborn, l'apiine cristallise par l'évaporation lente de sa solution alcoolique en aiguilles soyeuses et brillantes ayant les propriétés du corps amorphe. Leur analyse a donné C = 53,57, H = 5,35 (Planta et Wallace avaient trouvé C = 54,71 à 55,25; H = 5,49 à 5,60). L'acide sulfurique très-étendu dédouble l'apiine en glucose et en un corps que Lindenborn nomme *apigénine* et qui cristallise dans l'alcool en lamelles molles et nacrées ayant pour composition $C^6H^4O^2$, c'est-à-dire celle d'un isomère de la quinone. La formule de l'apiine est, d'après Lindenborn, $C^{12}H^{14}O^7$, et son dédoublement s'exprime par l'équation

$$C^{12}H^{14}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^4O^2.$$

Ce sont ces résultats qu'a voulu vérifier l'auteur.

La gelée verte qu'on obtient en épuisant le persil par l'eau fut desséchée et reprise par l'alcool chaud; la solution alcoolique fut versée dans de l'eau froide et le coagulum ainsi obtenu fut soumis de nouveau au même traitement, et cela jusqu'à ce qu'on obtint un produit peu coloré et une eau-mère incolore. Le produit fut alors dissous dans l'alcool bouillant et la solution concentrée fut abandonnée au refroidissement pendant qu'on l'agitait. On obtint ainsi un magma cristallin qui fut recueilli sur un filtre avant la gélatinisation complète du liquide. Le produit fut lavé à l'eau bouillante qui dissout facilement la gelée et laisse les cristaux. Le produit présente sous le microscope l'apparence d'une masse aiguillée. Le rendement est de 0,2 à 0,1 % du poids du persil.

Les alcalis dissolvent l'apiine avec une couleur jaune clair. Sa solution aqueuse bouillante donne avec le sous-acétate de plomb un précipité jaune, de composition variable; avec le chlorure ferrique une coloration brune et avec le sulfate ferreux une coloration rouge de sang (Braconnot).

La solution alcaline d'apiine possède un fort pouvoir rotatoire qui est $\alpha j = +173°$.

L'apiine pure fond à 228°. Son analyse s'accorde parfaitement avec les chiffres donnés par Lindenborn. Le dédoublement annoncé par ce chimiste a également été confirmé par l'auteur;

l'apigénine formée fut lavée à l'eau chaude et cristallisée dans l'alcool qui l'abandonne en lamelles nacrées jaunâtres, se sublimant à 292-295°, sans fondre et en se décomposant en partie. L'apigénine ne réduit pas les solutions alcalino-cuivriques. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool. Elle ne fait pas gelée et donne avec les sels métalliques les mêmes réactions que l'apiine.

L'apigénine n'a pas fourni de dérivé acétylé se prêtant à l'analyse.

Oxydée par l'acide chromique, l'apigénine fournit de l'acide formique et de l'acide carbonique; l'acide nitrique la transforme en acides oxalique et picrique. Sa fusion avec la potasse fournit de la *phloroglucine* et un acide qui, par une action ultérieure de la potasse, donne de l'acide protocatéchique.

L'apigénine doit donc renfermer au moins C^{13} et la formule qui s'accorde le mieux avec ces résultats et avec l'analyse est $C^{15}H^{10}O^{5}$, ce qui conduirait pour l'apiine à la formule $C^{27}H^{32}O^{16}$ et, pour son dédoublement, à l'équation

$$C^{27}H^{32}O^{16}+H^{2}O=C^{6}H^{12}O^{6}+C^{15}H^{10}O^{5}.$$

La matière grasse des graines de persil cristallise en aiguilles groupées sphériquement ou en masses ressemblant à la wavellite, insolubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther, fusibles à 28-29°. C'est un mélange de glycérides oléique, palmitique et stéarique.

Recherches sur la vératrine; par MM. Ern. SCHMIDT et Rod. KŒPPEN (1).

La composition de la vératrine n'est pas encore connue avec certitude; d'après les recherches de Merk (2), cette base serait monacide et renfermerait $C^{32}H^{52}Az^{2}O^{8}$, tandis que Weigelin (*Bull.*, t. XVII, p. 471) lui assigne la formule $C^{52}H^{86}Az^{2}O^{15}$ et l'envisage comme diacide. Ces divergences et plusieurs autres points douteux ont engagé les auteurs à reprendre l'étude de cet alcaloïde.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1115.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCV, p. 200.

Vératrine cristallisée. — Elle a été préparée suivant les indications de Merk et a été obtenue en aiguilles concentriques ou en masses compactes. Ces cristaux, d'abord limpides, ne tardent pas à devenir opaques, ce qui ne tient pas à une perte d'eau de cristallisation. Ces cristaux fondent à 205°. Leur analyse a donné comme moyenne C=64,63 ; H=8,68 ; Az=2,66 ; ces données s'accordent avec les chiffres de Weigelin et aussi, pour le carbone et l'hydrogène, avec ceux de Merk ; cependant ces chiffres ne s'accordent pas bien avec la formule de Weigelin qui exige C=63,81 ; H =8,79. En outre, l'analyse du chloraurate, du chloroplatinate et du chloromercurate ne confirment pas cette formule. Celle qui résulte des analyses des auteurs est $C^{32}H^{50}AzO^{9}$ (1) qui, sauf pour l'azote, se rapproche de celle de Merk.

Chloraurate de vératrine $C^{32}H^{50}AzO^{9}HCl.AuCl^{3}$.— Belles aiguilles d'un jaune d'or.

Chloroplatinate $(C^{32}H^{50}AzO^{9}HCl)^{2}PtCl^{4}$.—Précipité jaune cristallin s'altérant par les lavages. Le *chloromercurate*

$$C^{32}H^{50}AzO^{9}HCl.HgCl^{2}$$

est un précipité cristallin blanc. Le *picrate* constitue un précipité cristallisé jaune, de composition variable. Le *sulfate* $(C^{32}H^{50}AzO^{9})^{2}H^{2}SO^{4}$ et le *chlorhydrate* $C^{32}H^{50}AzO^{9}HCl$ ont été analysés, mais ils n'ont pu être obtenus cristallisés.

Modifications isomériques. — Les solutions acides de vératrine ne sont précipitées que partiellement à froid par l'ammoniaque, et le précipité se dissout dans l'eau par des lavages prolongés ; mais la solution ainsi obtenue se trouble par l'ébullition. Ces faits ont déjà conduit Weigelin à admettre une modification soluble et une modification insoluble de la vératrine. L'analyse de la base soluble, isolée par évaporation de la solution dans le vide, a conduit à la formule de la vératrine $C^{32}H^{50}AzO^{9}$. La vératrine soluble devient insoluble non-seulement par l'ébullition mais encore par les acides, car ses sels présentent les mêmes caractères que la vératrine ordinaire.

D'après Weigelin, la vératrine pure du commerce est dédoublée par l'alcool faible en vératrine cristallisée et en vératrine soluble ; les auteurs confirment ce fait en partie et ajoutent que cette vératrine soluble est accompagnée d'une grande quantité d'une

(1) Pourquoi pas $C^{32}H^{51}AzO^{9}$, qui est encore plus conforme aux analyses? (*Rédaction.*)

substance résineuse qu'ils regardent comme une modification amorphe, à peu près insoluble, de la vératrine. Comme la base cristallisée, la base amorphe se transforme par des lavages prolongés dans la modification soluble.

Vératrine du commerce. — La vératrine du commerce étant formée des 3 modifications de cette base, doit en posséder exactement la composition. C'est en effet ce qu'ont constaté les auteurs. Les divers échantillons qu'ils ont examinés se présentaient en masses amorphes blanches, fusibles de 150 à 155°, solubles entièrement dans l'éther. La quantité de carbone y variait de 64 à 65°/₀, l'hydrogène, de 8,5 à 8,8 et l'azote de 2,6 à 2,8. Ces résultats montrent, contrairement à ce qu'a annoncé Weigelin, que la vératrine du commerce est exempte de sabadilline insoluble dans l'éther et d'autres principes ; cependant ces mélanges peuvent se rencontrer.

Recherches sur le pouvoir rotatoire des principaux alcaloïdes des quinquinas; par **M. A.-C. OUDEMANS jun.** (1) et par **M. O. HESSE** (2).

Nous ne pouvons, vu l'étendue et la nature de ces deux mémoires, que nous borner à en signaler la publication.

Sur un alcaloïde extrait du jaborandi, sur son chloroplatinate et sur sa composition; par **M. Ch.-T. KINGZETT** (3).

Ni MM. Gerrard et Lemaire, ni M. Hardy (t. XXIV, p. 497), qui se sont occupés de cet alcaloïde, n'en ont indiqué la composition. D'après M. Gerrard, le jaborandi contient deux alcaloïdes, dont l'un n'est pas précipité par l'acide phosphomolybdique.

L'auteur épuise les feuilles de la plante par de l'eau à 70°, réduit l'extrait aqueux à un petit volume, l'acidule d'acide chlorhydrique et le précipite par l'acide phosphomolybdique. Le phosphomolybdate précipité est ensuite décomposé par la baryte dont l'excès est enlevé par l'acide carbonique, puis exactement par l'acide sulfurique.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 33.
(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 128.
(3) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 256 et *Journal of the chemical Society*, 1876, t. II, p. 367.

Si l'on concentre l'extrait aqueux par distillation, l'eau qui passe entraînait des gouttelettes huileuses qui, vu leur faible quantité et leur volatilité, n'ont pu être examinées. Pour retirer l'alcaloïde de l'extrait aqueux concentré, il est bon de l'étendre d'abord de son volume d'alcool, qui précipite une matière albumineuse foncée, d'ajouter de l'ammoniaque après expulsion de l'alcool, puis d'agiter avec le chloroforme. L'extrait chloroformique repris par l'eau, est alors précipité par l'acide phosphomolybdique.

L'alcaloïde libre reste, après dessiccation sur l'acide sulfurique, sous forme gommeuse; il a donné à l'analyse 54,8 % de carbone, 8,33 d'hydrogène et 11,03 d'azote. Son chlorhydrate est incristallisable, mais il forme un chloroplatinate peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude et cristallisable en cristaux rougeâtres qui renferment 23,4 % de platine et 24,8 de chlore; on y a trouvé en outre C = 31,8 %; H = 4,46 et Az = 7,12. L'analyse de la base libre conduit à la formule $C^{23}H^{34}Az^4O^4 + 4H^2O$ et celle du chloroplatinate à la formule $C^{23}H^{34}Az^4O^4,2HCl.PtCl^4$.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Suite des recherches sur les ferments peptogènes du règne végétal; par **MM. E. Von GORUP-BESANEZ et H. WILL** (1).

M. Gorup-Besanez a fait voir antérieurement que certaines graines (vesce, chanvre, lin) contiennent des ferments peptogènes et diastatiques ; dans la suite de ses recherches, le même savant a eu l'occasion d'étudier, en commun avec M. Will, le suc sécrété par les outres des népenthes (*Nepenthes phyllamphora* et *gracilis*), ces plantes extrêmement curieuses qui, d'après les découvertes de M. Hoocker, peuvent dissoudre les insectes tombés dans le suc de leurs outres.

Les liquides que les auteurs ont eus à leur disposition avaient été recueillis avec grand soin et on avait séparé le suc des outres excitées par la chute d'un insecte, de celui des outres dans lesquelles les insectes n'avaient pas pénétré.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 673.

I. — *Expériences faites avec le suc des outres excitées.* — Le suc était légèrement opalin, sans saveur appréciable, mais rougissait le papier de tournesol ; la couleur rouge ne disparaissait pas complétement par l'exposition du papier à l'air.

A la température de 40°, le suc dissout, au bout de $^3/_4$ d'heure à 1 heure, la fibrine gonflée par l'acide chlorhydrique à $^2/_{1000}$ et débarrassé entièrement de l'acide libre par des lavages à l'eau; à 20°, la dissolution n'est complète qu'au bout de 2 heures. L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à $^2/_{1000}$ accélère tellement la réaction qu'elle est achevée au bout d'un quart d'heure.

La pepsine du porc, dans les mêmes conditions, n'agit pas plus énergiquement.

Si on laisse agir le suc pendant 2 heures sur la fibrine, la solution filtrée ne se trouble ni par la chaleur, ni par les acides minéraux, ni par le ferrocyanure de potassium et l'acide acétique; mais elle précipite le sublimé, le tannin et l'acide phosphotungstique; avec le sulfate de cuivre en solution très-étendue et la soude, elle donne une coloration rose (réaction du biuret).

Le suc transforme l'albumine cuite, la viande crue, la légumine de la même manière que la pepsine en peptones.

Il transforme aussi la gélatine, comme le fait la pepsine, mais ne saccharifie pas l'empois d'amidon.

II. — *Expériences faites avec le suc des outres non excitées.* — Suc un peu laiteux, sans saveur et neutre au papier de tournesol.

Entre 20 et 30°, il est sans action appréciable sur la fibrine gonflée par l'acide chlorhydrique à $^2/_{1000}$ et lavée ensuite à l'eau; mais si l'on ajoute préalablement au suc 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique à $^2/_{1000}$, la fibrine se dissout au bout de 1 heure $^1/_2$ et la liqueur contient alors des peptones.

Il semblerait donc que les sucs des outres excitées et non excitées ne diffèrent que par la présence d'un acide dans le premier ; vu la petite quantité de matière dont disposaient les auteurs, la nature de l'acide n'a pu être déterminée, mais on a pu faire une série d'expériences sur l'influence qu'exercent les différents acides organiques.

Le suc non acide, additionné de 3 à 4 gouttes d'*acide formique* étendu, dissout presque instantanément la fibrine; la solution, neutralisée avec précaution, fournit un précipité faible (synthonine?) et la liqueur filtrée donne d'une manière très-intense la réaction du biuret; elle n'offrait plus du tout les caractères des

matières albuminoïdes. L'*acide acétique* accélère aussi considérablement la dissolution de la fibrine, mais d'une manière moins notable que l'acide formique; l'*acide propionique* agit de même, mais encore moins énergiquement que l'acide acétique.

L'acide *malique*, ajouté en petite quantité au suc neutre, provoque une dissolution très-rapide de la fibrine, au bout de 10 minutes environ à la température ordinaire. L'*acide citrique* offre une action encore plus énergique. La solution, neutralisée immédiatement, donne un précipité très-abondant, et la liqueur ne renferme qu'une très-faible quantité de peptones; mais si l'on ne procède à la neutralisation qu'après 2 heures, on n'obtient qu'un faible précipité, et la liqueur contient des peptones en notable proportion.

Il est presque inutile d'ajouter que dans des expériences parallèles, faites avec les acides et la fibrine seuls, sans addition du suc des népenthes, on n'a pu constater, dans aucun cas, la formation de peptones.

En résumé, le suc sécrété par les outres des népenthes contient une substance analogue, par son action, à la pepsine; comme cette dernière, elle ne peut dissoudre les matières albuminoïdes qu'en présence d'une petite quantité d'acide libre.

Sur la transformation de l'acide urique en allantoïne dans l'organisme animal; par **M. E. SALKOWSKI** (1).

On admettait généralement que l'acide urique introduit dans l'organisme apparaît dans les urines à l'état d'urée et d'acide oxalique; les observateurs qui se sont jusqu'ici occupés de cette question nient la formation d'allantoïne. L'auteur a fait de nouvelles expériences sur ce sujet et est arrivé à un résultat tout à fait opposé.

L'auteur a employé la méthode de Bunsen pour le dosage de l'urée dans l'urine. On se rappelle que cette méthode repose sur la décomposition de l'urée par l'eau de baryte ou le chlorure de baryum ammoniacal à une haute température (220 à 230°); dans ces conditions, l'urée n'est pas la seule substance de l'urine qui se décompose; d'autres matières normalement ou accidentellement contenues dans ce liquide (créatine, créatinine, acide urique, allan-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 719.

ıe, acides uramidés, etc.) fournissent également du gaz car-
ıique et de l'ammoniaque. Les résultats obtenus ne peuvent
ɔ regardés comme concluants que dans le cas où le rapport
re le gaz carbonique et l'ammoniaque formés est de 1 à 2.
'oute variation de ce rapport indique la présence d'une autre
tière amidée. La détermination du titre alcalimétrique du mé-
ge d'urine et d'eau de baryte avant et après la réaction est
si très-utile ; ce titre ne doit pas varier s'il s'agit réellement
rée ; en présence d'autres substances, il subit généralement
ı diminution.

Ious croyons utile de décrire ici les modifications que l'auteur
pportées à la méthode de Bunsen, pour rendre les résultats
cluants. La liqueur barytique est une solution saturée de chlo-
e de baryum, additionnée, par litre, de 15 à 20 centimètres cubes
lessive de soude à 30 %. On mélange volumes égaux de cette
ıeur et d'urine, on filtre après quelques minutes, on déter-
ıe sur 15cc du liquide filtré le titre alcalimétrique, au moyen de
ıide sulfurique titré, et on enferme 15 autres centimètres cubes
ıs un tube résistant qu'on ferme à la lampe. Ce tube est chauffé
ıdant 4 heures à 220-230° ; au bout de ce temps, le carbo-
:e barytique formé est séparé au moyen du filtre et pesé; ce
peut être impur et il est nécessaire de doser dans une partie
proportion d'acide carbonique qu'il renferme et de rechercher
:ide oxalique dans la solution.

.e liquide séparé par filtration du carbonate de baryum, est
é par l'acide sulfurique, acidulé ensuite et évaporé à sec ; dans
ésidu, on dose l'ammoniaque.

.a différence entre les deux titrages alcalimétriques est faible
ır l'urine normale et ne s'élève guère au-dessus de 2 à
ı centimètres cubes d'acide à $^1/_{10}$ d'équivalent.

En possession de cette méthode longue, mais précise, l'auteur
ıu aborder le problème de la transformation de l'acide urique
ıs l'organisme. Les expériences ont été faites sur des chiens ;
quantité d'acide urique absorbée dans le tube digestif est tou-
ırs assez faible, de telle sorte que l'augmentation de l'azote
ale de l'urine n'est en moyenne que de 1gr,5 par 24 heures.

Les dosages effectués semblaient indiquer, comme dans les an-
ɜnnes expériences, un excès d'urée ; mais la diminution du
re alcalimétrique après l'expérience s'élevant de 6 à 7 centi-

mètres cubes d'acide à $^1/_{10}$ d'équivalent, il était évident que l'urine renfermait un autre principe amidé.

En effet, lorsqu'on concentre l'urine à $^1/_4$ ou $^1/_8$ de son volume, elle laisse déposer des cristaux d'allantoïne. Dans un cas, l'allantoïne apparaissait même sous forme de sédiment urinaire; dans un autre cas, on a pu isoler $1^{gr},42$ d'allantoïne de l'urine d'un chien qui pendant 2 jours avait absorbé 8 grammes d'acide urique. L'allantoïne a été caractérisée par l'analyse élémentaire et par des mesures cristallographiques.

L'urine contenait en outre de petites quantités d'acide oxalique et seulement des traces d'acide urique; elle semble renfermer un excès d'urée, sur l'urine normale; mais les différences ne sont pas assez grandes pour qu'on puisse en tirer une conclusion définitive.

Sur l'hémine, l'hématine et une substance phosphorée contenue dans les globules du sang; par **MM. J.-L.-W. THUDICHUM et C.-T. KINGZETT** (1).

Les auteurs ont reconnu que l'hémine, préparée par le procédé de Wittich modifié, est un mélange de chlorhydrate d'hématine, d'hématine libre et d'une substance phosphorée, analogue à la myéline du cerveau et qui donne, avec le chlorure de cadmium, un sel double ayant pour composition $C^{76}H^{164}Az^3P^2O^{14}(CdCl^2)^2$.

En répétant les expériences de Paquelin et Jolly, d'après lesquels l'hématine ne contient pas de fer, ces auteurs ont reconnu, au contraire, que ce principe contient jusqu'à 9, 8 °/₀ de fer.

Sur l'acide glycérophosphorique et ses sels, retiré de la matière phosphorée du cerveau ; par **MM. J.-L.-W. THUDICHUM et C.-T. KINGZETT** (2).

Les auteurs donnent le nom de céphaline à une matière phosphorée retirée par l'un d'eux du cerveau et qui a pour composition $C^{42}H^{79}AzPO^{13}$. Maintenue en ébullition pendant quelques heures avec de la baryte, cette substance fournit une ou deux

(1) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 237.
(2) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 198.

[illegible] d'alcool et 11, 14 d'eau).

Sur quelques réactions de la biliverdine ; par M. J.-L.-W. THUDICHUM (1).

mobiliverdine $C^8H^6BrAzO^2$. — On l'a préparée en faisant r des vapeurs de brome, mélangées d'air sec, sur de la bili- e pulvérisée ; quand le brome cessa d'être absorbé, le pro- t chauffé à 100° dans un courant d'air sec. C'est une poudre , insoluble dans l'éther et très-peu soluble dans l'alcool. e dissout dans l'acide sulfurique concentré et en est de nou- précipitée par l'addition d'eau. Elle est soluble aussi dans de caustique ; l'addition d'acide acétique à cette solution la pite en flocons bruns.

drobilirubine. — Elle se produit par l'action de l'amalgame dium sur la solution de biliverdine dans la soude caustique précipite par l'addition d'acide chlorhydrique. Le spectre rption de la solution alcoolique étendue de ce corps présente bande qui recouvre la raie F, qu'elle dépasse également de t d'autre. Cette bande est tout à fait différente de celle que e, entre E et F, la solution d'hydrobilirubine.

Sur le phénol dans l'urine.

puis la note de M. E. Baumann (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, 72), la presence du phénol et son état de combinaison dans ne ont été l'objet de plusieurs travaux que nous analysons

L'urine de cheval contient un corps qui, par l'action de l'acide chlorhydrique, donne de la pyrocatéchine, reconnaissable à ses réactions, mais trop impure pour l'analyse. C'est à ce corps, et non à l'indican, comme on l'avait cru jusqu'ici, que cette urine doit la propriété de brunir à l'air en devenant opaque.

E. Baumann, *Sur les acides sulfoconjugués de l'urine* (1).

L'urine de cheval contient un acide sulfoconjugué, décomposable par l'acide chlorhydrique. 100 centimètres cubes ont donné, à froid 0,142 grammes de sulfate de baryum, et après digestion au bain-marie, avec de l'acide chlorhydrique, en ont encore donné 0,234 grammes ; le liquide est devenu brun.

E. Salkowski, *Production du phénol dans l'urine humaine* (2).

Les urines d'un malade, atteint de péritonite, ont fourni à l'auteur des quantités de tribromophénol variant de 0,05 à 1,5 grammes par litre, provenant du phénol qu'elles contenaient.

Dans les cas pathologiques, une proportion élevée d'indican correspond à une proportion élevée de phénol.

Dans le cas du malade examiné, le rapport de l'acide sulfurique des sulfates à celui des acides sulfoconjugués variait entre 5 : 1 et 3 : 1, tandis que le rapport normal est de 23 : 1.

E. Baumann, *Sur les acides sulfoconjugués dans l'organisme* (3).

L'auteur développe ses recherches en un long mémoire, dont voici les points principaux :

1° *Origine du phénol.*— Il est contenu dans l'urine à l'état de phénylsulfate de potassium. L'auteur a reproduit ce sel par synthèse (4) en faisant bouillir du bisulfate de potassium pulvérisé avec une solution concentrée du phénate de potassium en excès, additionnant d'alcool et filtrant bouillant ; il se dépose par le refroidissement des lamelles nacrées qu'on lave à l'alcool sur le filtre. Ce sel est soluble dans 10 parties d'eau froide, presque insoluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool chaud ; chauffé avec de l'acide chlorhydrique étendu, il se dédouble en phénol et sulfate acide de potassium. Chauffé vivement jusqu'à la fusion, dans un tube sec, puis dissous dans l'eau, il donne avec le per-

(1) *Pflüger's Archiv*, t. XII, p. 69.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1595.
(3) *Pflüger's Archiv*, t. XIII, p. 285.
(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1715.

chlorure de fer une belle coloration violette; il se transforme dans ce cas en phénolsulfite de potassium qui donne, par fusion à la potasse, de la résorcine.

Ce sel a pour formule $C^6H^5.SO^4K$; c'est un phénylsulfate de potassium comparable à l'éthylsulfate; car, fondu avec la potasse, il ne donne que du sulfate. Ce n'est donc pas un phénolsulfite, comme l'auteur le croyait d'abord;

2° *Transformation du phénol dans l'organisme.* — L'ingestion du phénol augmente considérablement la quantité de phénylsulfate excrétée;

3° *Localisation des acides sulfoconjugués.* — Dans les empoisonnements par le phénol, le foie en contient des quantités beaucoup plus considérables que le sang ou l'urine; à l'état normal, il n'en renferme pas, et le phénol n'y est pas contenu à l'état de phénylsulfate, mais d'une autre combinaison encore inconnue;

4° *Mode d'excrétion de la pyrocatéchine.* — Ce corps, ingéré, augmente la quantité d'acide sulfoconjugué éliminée; l'urine, agitée avec de l'éther, ne lui abandonne pas de pyrocatéchine, tandis qu'on en retire par ce moyen si on le chauffe préalablement avec de l'acide chlorhydrique;

5° *Sur l'indican.* — L'auteur n'a pu encore obtenir l'indican pur et cristallisé; il montre que c'est un acide, formant avec les bases des sels définis, mais qu'il n'a eus que souillés d'hippurates ou d'autres corps; l'ingestion d'indol augmente fortement la proportion des acides sulfoconjugués, en même temps qu'il s'élimine beaucoup d'indican; sans doute ce corps contient un reste sulfurique;

6° *Transformation de l'essence de térébenthine.* — Ce corps se transforme de la même manière que les composés précédents. L'urine, après l'ingestion d'essence de térébenthine, n'offre aucune odeur anormale; mais, chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle répand l'odeur d'essence résinifiée, en même temps que de l'acide sulfurique est régénéré.

E. Baumann et E. Herter, *Transformations des phénols dans l'organisme* (1).

Les auteurs ajoutent à la liste précédente, comme donnant des acides sulfoconjugués par leur ingestion : le thymol, le crésylol, la résorcine et l'acide salicylique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1747.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la détermination du sucre; par M. R. SACCHSE (1).

L'auteur a expérimenté la méthode recommandée par M. Knapp (t. XIV, p. 215) et fondée sur la réduction du cyanure de mercure en solution alcaline par le glucose; il se servait, comme indicateur, pour la fin de la réaction, d'une solution alcaline d'oxyde stanneux, qui donne, avec la solution de cyanure de mercure, déposée sur une plaque de porcelaine, une tache noire plus ou moins brune, suivant la richesse en mercure; lorsque tout le mercure a été réduit par le sucre, il ne se produit plus de tache. Cet indice est très-exact, néanmoins les résultats de la méthode ne sont pas constants. Mais l'auteur a reconnu qu'on peut remplacer avec avantage la solution alcaline de cyanure de mercure par une solution alcaline d'iodure mercurique.

On dissout 18 grammes d'iodure mercurique pur dans une solution aqueuse de 25 grammes d'iodure de potassium, on y ajoute 80 grammes de potasse caustique et on étend à un litre. Pour faire usage de cette solution, on en introduit 40^{cc} dans une capsule, on fait bouillir et on ajoute la liqueur sucrée à l'aide d'une burette. Des expériences faites avec du glucose pur ont montré que 40^{cc} de liqueur mercurique ($0^{gr},72HgI^2$) correspondent, en moyenne, à $0^{gr},1501$ de glucose (chiffres extrêmes : 0,1495 et 0,1506), ce qui correspond aux rapports moléculaires $2HgI^2 : C^6H^{12}O^6$.

Les avantages de ce procédé reposent sur la facilité de préparation de la liqueur d'essai, sur sa bonne conservation, sur la sensibilité de la fin de la réaction.

Le sucre interverti réagit sur l'iodure mercurique dans d'autres rapports que le glucose (dextrose), et 10^{cc} de liqueur correspondent à $0^{gr},1072$ de sucre interverti, en moyenne. Avec la liqueur de Fehling, au contraire, la détermination du glucose et du sucre interverti donne des résultats identiques. On a donc là un moyen de préciser les quantités de glucose et de sucre interverti contenus dans ce mélange. A cet effet, on fait une première détermination avec 40^{cc} de liqueur mercurique, puis une seconde avec la liqueur

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. VII, p. 520.

de Fehling, qui donne le poids total de sucre $C^6H^{12}O^6$. Ces deux expériences conduisent à deux équations dont la résolution conduit à la connaissance du poids de chacun des deux sucres.

Dosage de l'anthracène pur dans l'anthracène brut; par MM. MEISTER, LUCIUS et BRÜNING (1).

On introduit 1 gramme de l'anthracène à essayer dans un ballon de 500cc, muni d'un appareil à reflux ; on y ajoute 45cc d'acide acétique cristallisable et l'on fait bouillir ; pendant l'ébullition, on y laisse tomber goutte à goutte 15gr d'acide chromique dissous dans 10cc d'acide acétique et 10cc d'eau ; cette addition dure 2 heures. On continue encore l'ébullition pendant 2 heures, après quoi on abandonne le tout pendant 12 heures. Après ce temps, on étend de 400cc d'eau et on laisse reposer 3 heures.

Le précipité d'anthraquinone est recueilli sur un filtre et lavé successivement à l'eau pure, à la potasse faible bouillante et à l'eau bouillante. L'anthraquinone est ensuite vidée dans une capsule, à l'aide d'une pissette, et séchée à 100°. On la mélange alors dans la capsule même avec 10 fois son poids d'acide sulfurique fumant, marquant 68° Baumé (densité=1,88) et on chauffe pendant 10 minutes à 100°. Après 12 heures de repos dans un endroit humide, on étend la solution quinonique de 200cc d'eau ; on recueille le précipité d'anthraquinone et on le lave de nouveau comme la première fois ; on le sèche à 100° et on le pèse. Finalement on volatilise l'anthraquinone pour obtenir le poids des cendres que l'on défalque de la première pesée.

Procédé pour reconnaître le vin coloré artificiellement; par M. LAMATTINA (2).

Le procédé de l'auteur consiste à agiter pendant 12 à 15 minutes 100 grammes de vin avec 15 grammes de peroxyde de manganèse. Si le vin est pur, il filtre incolore ; si, au contraire, il conserve sa couleur, il a été coloré artificiellement. Si le peroxyde de manganèse est pur, le procédé est suivant l'auteur applicable à toutes les substances colorantes introduites frauduleusement, y compris la fuchsine. S'il est ferrugineux, la fuchsine forme une laque insoluble et le vin passe coloré en

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 167.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 564.

jaune par un sel ferrique. Dans ce cas, il faut laver le peroxyde de manganèse avec de l'alcool, qui dissout la fuchsine, tandis que la matière colorante naturelle reste insoluble. Si le liquide alcoolique filtre bleu ou légèrement violet, on peut supposer la présence de la fuchsine; si l'on ajoute à ce liquide de l'acide acétique, puis quelques gouttes d'ammoniaque, la couleur de la fuchsine reparaît après quelque temps d'agitation.

Recherche des matières colorantes dans le vin; par M. MILGER (1).

Voici, comparées avec celles que fournit le vin naturel, les réactions des principales matières colorantes que l'on ajoute frauduleusement au vin :

	HYDROGÈNE (Zn et HCl).	AMMONIAQUE.	POTASSE concentrée.	SULFATE de cuivre.	ALCOOL amylique.
Mauve	Décoloration après peu de temps.	Coloration verte, qui passe peu à peu au jaune.	Coloration brune.	Coloration bleu intense.	Dissout beaucoup de mat. colorante, avec une couleur rouge, qui paraît violette à la surface de séparation.
Phytolacca ..	Décoloration après 12 h.	Coloration jaune.	Coloration jaune.	Coloration brune, passant au vert	Ne dissout pas trace de matière colorante.
Baies de myrtilles	Décoloration très-lente (12 à 24 h.)	Coloration violette passant peu à peu au rouge, puis au brun.		Coloration violette.	Enlève presque toute la matière colorante.
Fuchsine....	Décoloration rapide.	Décoloration.	Décoloration.	Idem.	Idem.
Vin naturel..	Décoloration très-lente.	La couleur passe peu à peu au brun.		D'abord rien puis peu à peu color. brune.	Dissout de petites quantités de mat. colorantes et se colore en rouge.

Sur les différents pouvoirs rotatoires que présente le sucre de canne, suivant le procédé employé pour le mesurer; par M. L. CALDERON (2).

L'auteur a comparé directement, sur un même échantillon, le pouvoir rotatoire exercé par le sucre, à l'aide de la teinte de pas-

(1) *Neues Repert. für Pharmacie*, t. XXV, p. 431.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 393.

sage et à l'aide de la lumière monochromatique jaune. Il a opéré sur du sucre candi blanc, en opérant sur des dissolutions à 10 et à 20 °/₀ effectuées à la température de 15°. La moyenne de 18 déterminations lui a donné pour la teinte sensible 73°12′ et pour la lumière jaune 67°9′; différence = 6°3′ (M. Berthelot avait trouvé pour la première 73°48′, et M. A. Girard, pour la seconde, 67°18′).

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Emploi d'un nouveau sel de fer pour l'aciération des plaques de cuivre pour la gravure; par **M. R. BŒTTINGER** (1).

Le dépôt électrolytique du fer sur le cuivre présente, comme l'a montré l'auteur il y a trente ans, une grande dureté, qui égale au moins celle de l'acier. Le sel généralement employé pour produire ce dépôt est le sulfate double de fer et d'ammoniaque. La solution suivante paraît se prêter plus avantageusement à cette opération : On dissout 10 grammes de ferrocyanure de potassium et 20 grammes de sel de Seignette dans 200cc d'eau distillée, et on y ajoute 3 grammes de sulfate ferrique, dissous dans 50cc d'eau; il se produit ainsi un précipité de bleu de Prusse. On ajoute alors goutte à goutte, en agitant, de la soude caustique jusqu'à redissolution du précipité. On obtient ainsi une solution limpide jaunâtre; c'est elle qui sert pour l'aciération du cuivre.

Cette même solution peut servir à teindre les tissus en bleu, sans mordant. A cet effet, après leur immersion dans le bain, on les laisse sécher à l'air, puis on les plonge dans une solution d'acide sulfurique à 2 °/₀, on les lave et les sèche.

Purification du bismuth; par **M. E. SMITH** (2).

L'auteur emploie le procédé recommandé par M. H. Tamm (t. XVIII, p. 134) pour séparer le cuivre contenu dans le bismuth, procédé fondé sur l'emploi du sulfocyanate de potassium. Pour cela, on ajoute à 16 p. de bismuth, maintenu fondu à une température peu élevée, 1 p. d'un mélange de 8 p. de cyanure de

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. VII, p. 684.
(2) *Pharm. Centralhalle*, t. XVII, p. 379.

potassium, 3 p. de fleur de soufre. Après 15 minutes, on laisse refroidir. Traités ainsi, 48gr,45 de bismuth, renfermant 0,56 % de cuivre, ont fourni un régule de bismuth pur pesant 44gr,25. Les proportions ci-dessus sont relatives à du cyanure de potassium pur; si l'on emploie le cyanure du commerce, il faut en augmenter la dose, car si ce sel est en quantité trop faible, il se forme du sulfure de bismuth qui rend nécessaire une nouvelle purification.

Sur la réduction du mercure en Californie (1).

M. Patera a fait connaître un procédé de traitement du cinabre par voie humide, fondé sur sa transformation en calomel par l'action du chlorure cuivrique, sur la dissolution du calomel dans l'hyposulfite de sodium et sur la précipitation du sulfure de mercure pur par le sulfure de sodium. Un autre procédé repose sur la solubilité du cinabre dans une solution alcaline de sulfure de sodium et sur sa reprécitation par un excès d'eau. Ces deux procédés sont longs et dispendieux. Il en est de même de celui de M. Patera par voie sèche (t. XXI, p. 472), quoiqu'il donne un meilleur rendement que le procédé de grillage ordinaire.

M. T. P. Sieverking, par un article inséré dans le *Mining and Scientific Press* de San-Francisco, a fait connaître les dispositions adoptées en Californie pour l'extraction du mercure par voie sèche. Deux systèmes généraux sont adoptés, ayant tous deux pour but de rendre l'opération continue. D'après le premier, le combustible est séparé du minerai; d'après le second, au contraire, ces matériaux sont mélangés; ce dernier donne des résultats peu satisfaisants. Quant au premier, il permet d'opérer sur de grandes quantités de minerais, sans frais considérables, mais la température nécessaire est presque impossible à régler. Quant à la perte en mercure, occasionnée par ces procédés, il n'est pas possible de s'en rendre compte car, jusqu'à présent, les minerais ne sont pas essayés avant leur traitement.

M. Sieverking décrit ensuite un nouveau procédé par voie humide, qui lui est propre.

Lorsqu'on soumet le cinabre pulvérisé à l'action d'une solution chlorhydrique de chlorure cuivrique en présence du cuivre ou

(1) *Oester Zeitschrift*, t. XXIV, p. 17. — *Chemisches Centralblatt*, t. VII, p. 142 et 682.

d'un alliage de cuivre et de zinc, il est réduit et forme avec le cuivre un amalgame d'où son extraction est facile.

On introduit le minerai pulvérisé dans des tonneaux, avec du cuivre ou plutôt son alliage avec le zinc, réduit en grenaille, et on l'agite pendant 12 heures avec la solution de chlorure cuivrique chaude; quand une prise d'essai a démontré la décomposition totale du cinabre, on termine par l'addition d'un peu d'amalgame de zinc qui occasionne les précipitations de tout le cuivre resté en solution et qui réunit la portion du mercure qui s'est déposée à l'état pulvérulent. On continue l'agitation pendant quelque temps, on remplit les tonneaux d'eau et on laisse reposer. L'amalgame, qui est assez compacte, se dépose; on le décante soigneusement et on le soumet à la distillation; le résidu de cette distillation est utilisé pour préparer le chlorure cuivrique nécessaire pour les opérations suivantes.

Sur la fabrication du chlore par le procédé Deacon; par M. Conrad JURISCH (1).

L'auteur examine, dans un travail très-étendu, les causes qui entravent ou empêchent la production du chlore dans le procédé Deacon. Comme M. Hasenclever (t. XXVI, p. 571), il est arrivé à ce résultat que c'est à l'acide sulfurique qu'il faut attribuer les perturbations observées; mais tandis que M. Hasenclever attribue cette influence à une action chimique, l'auteur la met surtout sur le compte d'une action mécanique, la surface des fragments d'argile se recouvrant d'une couche inactive.

Dans un mémoire additionnel, motivé par une communication de M. Hurter, qui a découvert la réaction servant de base au procédé Deacon, l'auteur rappelle que la proportion d'acide chlorhydrique décomposé dépend de trois facteurs principaux :

1° Les proportions du mélange d'air et d'acide chlorhydrique.

2° La rapidité du courant gazeux.

3° La température du mélange gazeux et des boules d'argile.

La proportion d'acide chlorhydrique dans le mélange gazeux varie entre 20 et 60 %. M. Hurter a reconnu que, les autres conditions étant égales, la quantité relative d'acide chlorhydrique décomposée diminue avec la proportion d'air et augmente avec la dilution de l'acide chlorhydrique.

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXI, p. 356, et t. CCXXII, p. 366.

La quantité d'acide chlorhydrique décomposée est d'autant plus forte que le courant de gaz est moins rapide.

La décomposition de l'acide chlorhydrique augmente avec l'élévation de la température.

Sur la température nécessaire pour la production de la soude par le procédé Leblanc et sur la composition des gaz dégagés; par **M. Ferd. FISCHER** (1).

La température de la masse fondue a été déterminée par le pyromètre électrique de Siemens et la composition des gaz a été établie à l'aide de l'appareil Orsat, modifié par M. Aron. Il est remarquable que des traces seulement d'oxyde de carbone ont été constatées, et cela dans un seul essai.

La charge, lors de l'expérience, était composée de 150 kilogrammes de sulfate de soude, 160 kilogrammes de craie et 60 kilogrammes de charbon (renfermant 9 °/₀ de cendres). Le poids du produit brut a été de 240 kilogrammes.

Heure.	Acide carbonique.	Oxyde de carbone.	Oxygène.	Azote	Température.	OBSERVATIONS.
9 10m	16,9	—	5,1	78,0	—	Immédiatement avant le déchargement.
9 30	9,3	—	12,6	78,1	—	5 minutes après le chargement.
9 50	14,7	—	6,9	78,4	—	
10 12	16,7	—	5,7	77,6	—	
10 25	14,3	—	7,3	78,4	—	Avant le déchargement.
10 45	—	—	—	—	713°	Nouvelle charge à 10 h. 35.
11 15	18,1	—	3,3	78,6	779°	
11 30	—	—	—	—	874°	
11 45	15,8	—	6,1	78,1	932°	Peu avant le déchargement.
12 28	13,1	—	9,0	77,9	—	10 minutes après nouvelle charge.
12 55	11,3	—	11,0	77,7	—	
1 10	14,3	0.2	7,6	77,9	—	Immédiatement après tisonnage du feu.
1 45	8,3	—	12,5	79,2	—	Le four vide.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1558.

Sur la teinture en aloès; par **M. Vict. PRESTON** (1).

Pour préparer la matière colorante de l'aloès, on introduit peu à peu 10 kilogrammes de cette résine dans 60 kilogrammes d'acide nitrique chauffé au bain-marie. Quand le dégagement de gaz est calmé, on évapore la solution jaune d'abord au bain de sable, puis au bain-marie et l'on reprend le résidu par l'eau, qui précipite la majeure partie de la matière; on le lave pour enlever tout l'acide nitrique, puis on le sèche. La matière jaune, amère, ainsi obtenue, est entièrement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; son rendement est de 66 °/₀ de l'aloès employé.

L'aloès teint la laine sans mordant dans des nuances qui vont jusqu'au brun foncé. On obtient des nuances mode très-variées par des mélanges d'orseille et d'aloès. On broie par exemple intimement 20 kilogrammes d'orseille avec 1 kilogramme d'aloès et on les dissout dans la soude. On obtient de même des nuances variées par l'emploi des couleurs d'aniline.

Un mélange d'aloès et de soude calcinée se dissout dans l'eau avec une belle couleur pourpre qui donne à la teinture des gris bleuâtres bon teint, analogues à ceux qu'on obtient par le bois jaune sur un fond de bleu d'indigo. On dissout 1 ½ kilogramme d'aloès dans l'eau et on y ajoute 2 kilogrammes de soude calcinée; après 12 ou 24 heures, on teint.

Si, avant la teinture, on neutralise le bain et qu'on l'additionne ensuite de craie, on obtient des nuances vert-olive.

Teinture du drap en noir; par **M. Vict. PRESTON** (2).

On dissout, pour 50 kilogrammes de drap, 2 kilogrammes de bichromate de potasse, $1^{kil},5$ de crème de tartre et 3 kilogrammes d'acide sulfurique dans de l'eau de rivière; on porte à l'ébullition et l'on y introduit la laine qu'on y laisse séjourner 1 heure. Le bain de teinture se compose de 35 kilogrammes de bois bleu, 2 kilogrammes de bois rouge, 1 kilogramme de bois jaune; ces bois sont enfermés dans des sacs de toile et maintenus pendant 2 heures, avant la teinture, dans la quantité nécessaire d'eau

(1) *Musterzeitung*, t. XXV, p. 138.
(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXII, p. 96.

bouillante. Le bain de teinture reçoit en outre 2 kilogrammes de sulfate d'indigo et 1kil,5 d'acide sulfurique. On traîne la laine dans ce bain que l'on porte ensuite à l'ébullition pendant 1 heure 1/2; on lave et sèche.

Extraction de l'arsenic des résidus de fuchsine; par M. Cl. WINKLER (1).

Le procédé de l'auteur repose sur la sursaturation par la soude des eaux-mères de la purification de la fuchsine, contenue dans le produit brut à l'état d'arséniate de rosaniline, et sur la réduction de l'arséniate de soude par le charbon, en présence du carbonate de chaux, l'arséniate de soude seul n'étant pas réduit.

La solution alcaline est évaporée jusqu'à commencement de cristallisation, puis décantée dans un réservoir contenant 30 kilogrammes de pierre à chaux broyée et 25 kilogrammes de poussier de houille pour 100 kilogrammes d'arséniate de soude (déterminé par un essai préalable à l'aide d'un densimètre spécialement gradué à cet effet). On agite pendant le refroidissement, de manière à rendre le mélange bien intime. On obtient ainsi un produit pulvérulent. Séché, puis soumis à la calcination, ce mélange fournit de l'arsenic métallique ou de l'acide arsénieux, suivant les conditions de l'opération; il reste en même temps un mélange de carbonate de chaux et de soude. Cette soude est à peu près exempte d'arsenic et peut dans tous les cas être utilisée pour un nouveau traitement.

Pour opérer la réduction du mélange ci-dessus, on se sert d'un four à moufle pour grillage, à deux étages; le second étage est chauffé par la chaleur perdue du four et reçoit en premier lieu le mélange (500 kilogrammes), qui doit être desséché avant sa calcination; quand il est sec, on le fait tomber par un registre sur l'étage inférieur, où il est rapidement porté au rouge; il faut alors empêcher l'accès de l'air dans le moufle, tout en ringardant de temps en temps la masse.

Si l'on veut recueillir l'arsenic métallique, on fait arriver les vapeurs produites par la réduction dans une chambre de condensation où il se dépose, tandis que les gaz produits, qui sont encore arsénifères et fétides, sont dirigés sous le foyer. Ces gaz

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. VII, p. 651.

sont beaucoup moins arsénifères et surtout moins fétides si l'on emploie du coke pulvérisé au lieu de poussier de charbon de terre.

Veut-on obtenir immédiatement de l'acide arsénieux, on fait arriver de l'air dans les vapeurs d'arsenic, au sortir du four et à leur entrée dans le canal qui conduit dans les chambres et canaux de condensation.

L'arsenic brûle et l'acide arsénieux se condense. Comme cette condensation est plus difficile que celle de l'arsenic métallique, il faut donner beaucoup de développement aux canaux et aux chambres de condensation.

Les frais nécessaires pour régénérer ainsi une tonne d'arsenic blanc peuvent être évalués à 70 francs; le prix commercial est de 250 francs environ.

Revue des brevets français.

110470. — *Système d'aciération du fer.* — Comte de Douhet, 40, rue Saint-Dominique; 26 novembre 1875 et additions du 26 janvier et du 11 février 1876.

Ce système repose sur les moyens et procédés ayant pour objet l'utilisation de la carbonisation de la tourbe et des agglomérés par le brai ou goudron, autres que ceux de la houille, dans le but de cémenter et d'aciérer à basse température, en quelques heures, le fer doux ordinaire, étiré, laminé, forgé, etc.

Dans la distillation de la tourbe, il se condense du goudron et des sous-produits parmi lesquels il y a des hydrocarbures et de l'ammoniaque; par leur union, ces principes peuvent servir à l'aciération du fer, à la manière du ferrocyanure de potassium. C'est là la base du procédé de l'auteur : on place le fer dans la tourbe, pendant sa carbonisation, dans n'importe quel four à calcination. C'est ce nouveau mode de cémentation dont l'auteur revendique la propriété.

La tourbe peut être remplacée par des agglomérés de toute sorte, charbon de Paris, etc.; par la houille pendant sa conversion en coke, etc.

110507. — *Perfectionnements dans la fabrication du bichromate de potasse et dans la fabrication de l'iode et du brome.* — Heinzerling, repr. par Thirion; 29 novembre.

On pulvérise et mélange le minerai de chrome à 2 ou 4 fois son poids de chaux ou un sel de magnésie ; on humecte avec de l'eau, puis on chauffe fortement dans une flamme oxydante. On retire du four, on réduit en poudre et on mélange avec de la potasse provenant de l'incinération des plantes marines. On chauffe et, après refroidissement, on lave le produit, on sépare la portion insoluble et on fait cristalliser la solution. Les eaux-mères renferment, outre du bichromate et du sulfate de potasse, l'iode et le brome accompagnant primitivement la potasse. Pour les isoler, il suffit de distiller ces eaux-mères avec addition d'acide sulfurique.

110536. — *Perfectionnements dans la fabrication de l'acier et du fer fondu.* — Compagnie anonyme *des forges de Châtillon et de Commentry;* 2 décembre 1875.

Le principe de ce brevet réside dans la chloruration préalable des fers neufs ou vieux, phosphoreux, siliceux, sulfureux ou autres, de qualité inférieure.

110547. — *Procédé de purification des lessives de soude.* — Merle et Cie ; 1er décembre.

La lessive est soumise à l'action d'un courant électrique qui a pour effet d'oxyder, à l'un des pôles, les substances oxydables et de réduire, à l'autre pôle, le fer à l'état métallique.

110662. — *Alcoomètre pour les mélanges.* — Bourdon, à Olivet (Loiret); 11 septembre 1875.

Cet alcoomètre est fondé sur la dilatation des mélanges d'alcool d'eau. Le liquide alcoolique est introduit dans une ampoule allongée, à tube supérieur cylindrique gradué. On plonge l'appareil dans un bain-marie ; le liquide intérieur se dilate et s'élève dans le tube cylindrique jusqu'à une hauteur déterminée qui indique le degré alcoométrique. S'il ne renferme pas d'alcool, il ne s'élève pas au-dessus du zéro ; s'il est alcoolique, il s'élèvera jusqu'aux degrés 10, 20, 30, etc., marqués sur l'échelle divisée.

La graduation est telle que le degré marqué indique de suite le degré alcoométrique.

Clichy.—Imprimerie Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnieres (179, 4-7).
Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 16 MARS 1877.

Présidence de M. Debray.

MM. Bonnière, chimiste, rue de la Brasserie, 18, au Havre et Julien Dumoulin, chimiste, chez MM. Renard, Villette et Bunand, à Lyon, sont nommés membres non résidants.

M. A. Petit rend compte, en son nom, et au nom de M. Legripe, d'un travail sur l'extraction de la caféine.

M. A. Petit ayant eu l'occasion de préparer de la conicine pure, a trouvé que son point d'ébullition était de 170° sous la pression de 760°; la densité, de 0,846 à 12°,5, et le pouvoir rotatoire pour la lumière du sodium, D = 10°,63.

L'alcool diminue sensiblement le pouvoir rotatoire; l'éther, la benzine, l'huile sont sans action.

Le chlorhydrate et le bromhydrate de conicine sont des sels anhydres, dont le pouvoir rotatoire, en solution aqueuse, est environ sept fois moins élevé qu'en solution alcoolique.

En préparant la *pilocarpine*, M. Petit a vu que si l'on agite la solution chloroformique de cet alcaloïde avec de l'acide chlorhydrique, le chloroforme retient la matière colorante et la pilocarpine passe dans la liqueur aqueuse. On obtient alors, par évaporation dans le vide, de beaux cristaux blancs de chlorhydrate de pilocarpine contenant 15,5 de chlore.

L'examen polarimétrique a donné les nombres suivants :

D = + 127° en solution chloroformique ;

D = + 103° en solution alcoolique ;

D = + 83,5° en solution dans l'acide chlorhydrique étendu.

M. Maumené examine un certain nombre de réactions chimiques et les interprête à l'aide de sa théorie.

M. Gautier présente à la Société un travail de MM. P. Cazeneuve et O. Caillol, sur l'extraction et le dosage de la pipérine.

Le passage suivant a échappé à l'impression du Rapport sur les comptes du trésorier pendant l'exercice 1876 :

« La commission a jugé nécessaire de détruire 300 jetons de présence, mis hors de service par leur long usage ; ces jetons ayant été incinérés, il n'en est resté entre les mains du trésorier que 535. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la réaction entre l'azote et l'eau ; par M. BERTHELOT.

J'ai eu occasion de répéter les expériences relatives à la formation de l'azotite d'ammoniaque sous l'influence de l'effluve électrique. L'azote absolument pur et l'eau, placés entre deux tubes concentriques, et soumis pendant 8 à 10 heures à l'effluve électrique d'une très-puissante bobine de Ruhmkorff, ont fourni en effet de l'azotite d'ammoniaque. Mais ce résultat ne paraît pas pouvoir être réalisé sous l'influence de faibles tensions électriques. Je rappellerai que les faibles tensions ne produisent pas non plus d'acide azotique, en réagissant sur l'air humide.

Constitution des sels et des acides dissous ; par M. BERTHELOT.

1. La constitution des sels des bases et des acides dissous, les caractères d'acides et de bases forts, d'acides et de bases faibles, la fonction monobasique ou polybasique, simple ou complexe, nettement acide ou alcoolique, que remplissent les acides ; enfin les déplacements réciproques entre les acides et les bases dissous peuvent être déterminés par les épreuves thermiques : j'ai déjà exposé de nombreuses expériences à cet égard dans plusieurs mémoires publiés au présent Recueil (t. XVIII, p. 307, 393 ; t. XIX, p. 156, 385 ; t. XXII, 538 ; t. XXIII, 397, 402 ; t. XXIV, 102) ; je vais résumer les nouveaux résultats que j'ai obtenus relativement à la décomposition progressive des sels par

l'eau; à la formation des précipités par double décomposition; aux épreuves d'évaporation; à la réaction du tournesol sur les liqueurs acides et alcalines, enfin aux acides à fonction mixte.

2. Les études accomplies dans ces derniers temps, par les méthodes thermiques, ont conduit à des notions nouvelles sur les caractères des acides et des bases et sur leur énergie relative. Celle-ci, en effet, peut être appréciée d'après le degré inégal de la décomposition des sels mis en présence de l'eau, à dose progressivement croissante; décomposition qui se traduit par des dégagements ou des absorptions de chaleur.

Les acides forts et les bases fortes, dissous à l'avance et séparément dans une proportion d'eau convenable et unis à équivalents égaux, forment des sels neutres stables, en dégageant une quantité de chaleur à peu près constante pour les divers acides et bases de cette catégorie, et qui ne varie guère par l'addition d'une nouvelle proportion d'eau, ou d'une base soit identique, soit différente de celle qui est déjà entrée en combinaison. D'où je conclus que l'eau ne tend pas à séparer un tel acide et une telle base, au moins d'une manière appréciable. Tels sont les chlorures, les azotates, les sulfates neutres formés par les alcalis fixes.

Les acides faibles se distinguent, parce qu'ils forment dans leur union avec les bases, même avec les bases fortes, des sels décomposables par l'eau; je dis décomposables d'une manière progressive, croissant avec la proportion d'eau et décroissant avec la proportion de base ou d'acide excédant.

3. La marche de cette décomposition n'est pas toujours la même: tantôt elle augmente peu à peu, soit indéfiniment, soit jusque vers une certaine limite, avec la dose de l'eau. Voilà ce que j'ai observé dans l'étude des borates, des carbonates, des cyanures, des sulfures, des phénates alcalins, et même dans l'étude des sels des acides gras: acétates, butyrates, valérianates, qui forment la transition entre les sels des acides forts et ceux des acides faibles.

Tantôt, au contraire, la décomposition du sel neutre est accomplie presque intégralement par les premières additions d'eau; de telle façon que le thermomètre signale aussitôt une absorption de chaleur, à peu près égale au dégagement accompli dans la formation initiale du sel alcalin : tel est le cas des alcoolates al-

calins, c'est-à-dire des combinaisons alcalines dérivées de l'alcool ordinaire, de la mannite, de la glycérine, etc. (1).

4. Ajoutons que l'action décomposante de l'eau sur le sel est plus marquée, comme on devait s'y attendre, quand les sels sont formés par les bases faibles, telles que les oxydes métalliques. Pour de tels sels, la décomposition est évidente, même lorsqu'ils sont formés par des acides forts, et plus encore par des acides faibles (2).

5. Les sels ammoniacaux formés par les acides forts donnent déjà quelques indices d'une décomposition, qui devient bien plus manifeste avec les acides faibles : le carbonate neutre d'ammoniaque et le phénate de la même base, par exemple, étant décomposés bien plus rapidement par l'eau que les carbonates ou les phénates des alcalis fixes. J'ai tiré parti de cette circonstance pour constater la formation du carbonate d'ammoniaque, par voie de double décomposition entre les carbonates alcalins et les azotate, chlorhydrate, sulfate d'ammoniaque dissous ; et je crois avoir démontré (3) que la base forte et l'acide fort s'unissent de préférence pour former le sel le plus stable, dans les dissolutions, en laissant l'acide faible à la base faible : ce qui est une conséquence nécessaire de l'état de décomposition nul ou moins avancé du sel formé par l'acide fort et la base forte.

6. Quelques mots sur les hypothèses à l'aide desquelles on peut rendre compte de l'action inégale de l'eau sur les sels des acides forts et des acides faibles. Il ne serait pas impossible que la stabilité des sels alcalins des acides forts fût due à la circonstance suivante : la formation des hydrates définis résultant de l'union de l'eau avec l'acide et la base, pris séparément et dans les conditions des expériences, dégagerait une somme de chaleur moindre que la formation du sel neutre lui-même.

Réciproquement, si les sels alcalins des acides faibles sont décomposés par l'eau, c'est peut-être à cause de la prépondérance des effets thermiques dus à la formation des hydrates de l'acide

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 291 et 461; 5e série, t. VI, p. 33.

(2) Même recueil, 4e série, t. XXIX, p. 458, 456, 474; t. XXX, p. 145.

(3) Même recueil, 4e série, t. XXIX, p. 503. — La décomposition du sulfocarbonate de potassium dissous par les sels ammoniacaux, observée récemment par M. Rommier (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1386), est un phénomène du même ordre.

et de la base, sur ceux qui résultent de la formation du sel neutre. Si la décomposition demeure incomplète, c'est parce que ces hydrates sont en partie dissociés, et qu'il ne peut s'en former en général, dans la réaction de l'eau sur les sels, une dose supérieure à celle qui subsisterait au sein de la dissolution aqueuse, à la température et dans les conditions des expériences.

Cette interprétation, que je donne avec réserve parce qu'elle ne saurait être complétement établie dans l'état présent de nos connaissances, ramènerait toute la statique des sels dissous au troisième principe de la thermochimie, je veux dire au principe du travail maximum (1).

7. Les conséquences que l'on peut déduire des notions ainsi acquises sur les acides forts et les acides faibles sont presque inépuisables. Sans prétendre les développer dans toute leur étendue, je demande cependant la permission de dire quelques mots sur la composition dos sels précipités, sur les effets de l'évaporation des solutions salines, sur l'emploi du tournesol dans le dosage volumétrique des acides et des bases, enfin sur la nature des acides à caractères mixtes.

8. Jusqu'à quel point l'état de décomposition partielle des sels des acides faibles, en présence de l'eau, peut-il se traduire dans la précipitation des sels insolubles, par voie de double décomposition ? C'est ce qu'il importe d'examiner ici. A première vue, et en admettant que les divers sels neutres ou basiques sont également insolubles, il semblerait que le précipité doive reproduire dans sa composition les mêmes variations que le sel dissous dont il dérive. Cependant, en y réfléchissant, on voit qu'il ne saurait en être ainsi, et que le précipité doit répondre au sel le plus basique, toutes les fois que la liqueur n'est pas modifiée, dans son degré primitif de neutralité, par la formation du précipité, de façon à acquérir l'aptitude à exercer une réaction nouvelle sur ce précipité.

Soit, par exemple, du carbonate neutre de soude ou même d'ammoniaque, formé dans les rapports de 1 équivalent d'acide (CO^2=22^{gr}) pour 1 équivalent de base (NaO ou AzH^3, HO) : ce sont des sels cristallisés, bien définis ; mais, quand on les a dissous dans l'eau, la liqueur formée renferme à la fois un bicarbonate, un carbonate neutre et un alcali libre, tenus en équilibre

(1) Voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e serie, t. IV, p. 52.

entre eux et avec l'eau qui les dissout (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XXIX, p. 480). Versons-y une dose équivalente de chlorure de calcium : le carbonate neutre d'ammoniaque et le chlorure de calcium produiront aussitôt un carbonate de chaux correspondant; ce qui fera disparaître le carbonate neutre d'ammoniaque, actuellement existant dans la liqueur. Mais aussitôt le bicarbonate et l'alcali libre qui coexistaient dans cette même liqueur deviennent susceptibles de réagir l'un sur l'autre, à cause de la disparition de l'un des composants de l'équilibre initial; ils reproduiront donc une certaine dose de carbonate neutre d'ammoniaque, que le chlorure de calcium détruira aussitôt; et la même chaîne de phénomènes se reproduira, jusqu'à séparation totale du carbonate de chaux ordinaire. Avec les carbonates de potasse ou de soude, l'effet initial pourra être un peu plus compliqué, à cause de la formation possible d'une certaine dose de chaux libre et de bicarbonate de chaux, en partie dissous, en partie précipités en même temps que le carbonate normal de chaux. Mais l'existence simultanée des deux premiers corps n'étant pas compatible, ils réagiront aussitôt l'un sur l'autre : ce qui ramènera tout à l'état de carbonate de chaux normal, comme précédemment.

On voit par là comment les sels insolubles devront correspondre au sel basique que l'on a dissous, toutes les fois que le sel insoluble est stable par lui-même et que le sel alcalin que l'on a dissous subsiste en partie dans les liqueurs, sans avoir été soit complétement détruit, soit partiellement changé en quelque autre sel plus basique.

9. Mais il en serait autrement si le sel insoluble éprouvait une décomposition spontanée, comme il arrive aux carbonates de zinc ou de cuivre; ou bien encore, si le sel alcalin dissous formait une certaine proportion d'un sel plus basique que lui dans les liqueurs, comme il paraît arriver au phosphate de soude ordinaire. Dans un cas, comme dans l'autre, le précipité renferme un excès de base et sa formation change les rapports existant dans la liqueur entre l'acide et la base. Par suite, le système initial est remplacé par un nouveau système, c'est-à-dire par un équilibre nouveau, impliquant l'existence d'un excès d'acide; or ce dernier est susceptible de réagir sur le précipité pris isolément, de façon à en modifier la composition, ou à en arrêter la formation à une certaine limite.

Les mêmes observations s'appliquent au cas où le précipité renfermerait un excès d'acide, par rapport aux proportions d'acide et de base contenues dans la liqueur.

10. Les notions acquises ou précisées par la thermochimie sur la nature différente des acides peuvent être vérifiées par diverses épreuves, tirées des caractères physiques des dissolutions. Je rappellerai spécialement les épreuves fondées sur l'évaporation, qui ont été employées par divers savants depuis quelque temps. Toutes les fois que l'acide d'un sel est volatil, on peut mettre en évidence la décomposition partielle du sel, et même la mesurer jusqu'à un certain point, en évaporant ses dissolutions. La même épreuve s'applique aux sels ammoniacaux, par suite de la volatilité de l'ammoniaque (1). On arrive ainsi, sur la stabilité des sels, à des conclusions tout à fait analogues à celles qui résultent de l'étude thermométrique : les alcoolates, formés par l'alcool ordinaire, étant complétement décomposés, et les acétates manifestant une certaine décomposition, ainsi que les sels ammoniacaux, en général ; tandis que les chlorures et les azotates des bases alcalines fixes ne perdent aucune trace d'acide pendant l'évaporation. Si l'on insiste ici sur ces expériences, c'est qu'elles fournissent une contre-épreuve très-nette et très-sensible de nos conclusions ; cependant elles sont moins décisives pour la théorie, à mon avis, que les résultats thermiques, parce que ces derniers sont obtenus dès la température ordinaire ; et, ce qui est capital, sans aucune séparation des composants du système, qui demeure homogène pendant la durée des réactions.

11. Contrôlons les conclusions déduites de ces observations, en montrant qu'elles sont conformes aux connaissances générales, mais un peu vagues, que les chimistes avaient déjà acquises par l'étude des réactions réciproques entre les sels et les acides ; et spécialement, par la réaction des divers acides sur la teinture de tournesol. Quelques observations ne paraîtront peut-être pas superflues, pour manifester l'origine et la valeur de cette concordance.

On peut établir, en effet, les raisons théoriques en vertu desquelles les acides forts sont reconnus par leur réaction sur la teinture de tournesol : cette réaction n'exprime autre chose que

(1) Voir, entre autres, les Mémoires de M. Dibbits sur les acétates alcalins et les sels ammoniacaux.

le déplacement d'un acide faible et coloré en rouge, déplacement qui s'opère jusqu'à la dernière trace de l'acide fort, sans qu'un phénomène de partage appréciable intervienne pour le limiter. Les procédés usités dans le dosage alcalimétrique des acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, mettent en évidence ce déplacement total; mais il n'a lieu que pour les acides et les sels incapables d'être décomposés par l'eau d'une manière sensible. Dès qu'un sel alcalin éprouve un commencement de décomposition sous l'influence de l'eau, le dosage alcalimétrique de l'acide correspondant devient moins net, parce que la portion de base libre dans les liqueurs forme quelque dose de sel bleu avec l'acide du tournesol; ce qui réclame un excès plus ou moins grand de l'acide soumis au dosage pour compléter la mise en liberté de l'acide du tournesol; ou plus exactement pour réduire graduellement la dose du sel bleu, que forme l'alcali, à une proportion telle, que ses effets tinctoriaux ne soient plus manifestes. Ces phénomènes sont déjà très-sensibles avec les acétates et autres sels alcalins formés par les acides gras; ils le sont également, quoique en sens inverse, dans le dosage de l'ammoniaque. Ils le deviennent davantage, à mesure que croît la dose de base mise en liberté par la réaction de l'eau sur les sels neutres, de telle façon que l'acide borique, l'acide phénique, les alcools susceptibles de donner naissance à des sels alcalins ne peuvent être dosés par les procédés alcalimétriques ordinaires.

12. Des effets analogues se retrouvent dans l'étude des acides à fonction mixte, mais avec une complication plus grande. En effet, les épreuves thermiques conduisent à établir l'existence de certains acides à caractères mixtes, qui forment avec les alcalis plusieurs séries de sels : les uns stables, à la façon des sels des acides forts ; les autres qui contiennent un excès de base et qui sont décomposables par l'eau jusqu'à la limite de cet excès de base, à la façon des sels faibles : tels sont les carbonates, les salicylates, les lactates, les sulfhydrates, les sulfites, etc. Cette distinction répond à l'existence des acides à fonction mixte, établie en Chimie organique par de tout autres méthodes, c'est-à-dire par l'étude des fonctions et des réactions génératrices.

Tantôt l'action de l'eau sur cet ordre de sels ne s'exerce que peu à peu et croît lentement avec la proportion du dissolvant : ce qui arrive pour les carbonates, les sulfites, les borates, par

aux correspondant à la fonction acide proprement dite : n effet, le cas de l'acide lactique, qui tend à se réduire monobasique ; celui des acides tartrique et malique, qui ont un rôle bibasique, etc. En présence de beaucoup s corps de ce dernier groupe se réduisent donc à la fonc- le pure et simple, comme le prouve la mesure des quan- chaleur dégagées dans ces conditions, ainsi que la pos- de doser ces acides par les méthodes alcalimétriques ...

la conçoit comment l'application de ces notions générales à des méthodes nouvelles pour étudier et définir la con- n des acides.

s en avons fait l'application, M. Louguinine et moi, à de la constitution des phosphates, et nous sommes arrivés conclusion que : *les trois équivalents de base, successive- ni avec l'acide phosphorique, le sont à des titres différents :* ier étant comparable à la base des azotates et des chloru- ins, la deuxième à celle des carbonates et des borates, ième enfin à la base des alcoolates alcalins. Nous ne s transcrire ici le détail des expériences, qui a été exposé nales de chimie et de physique, 5e série, t. IX, p. 13 à 43 ; ous bornerons à reproduire la conclusion générale.

résultats que nous avons observés nous paraissent donc que l'acide phosphorique n'est pas un acide tribasique, sous au même titre que l'acide citrique, le troisième équi- l'une base soluble étant séparé de l'acide phosphorique par ns les plus faibles, et même par la dilution. Avec l'am-

au même titre que les acides sulfurique, oxalique ou tartrique. En effet le deuxième équivalent de base n'est pas neutralisé par l'acide phosphorique, comme le montrent les essais alcalimétriques ; et il est séparable entièrement par les acides chlorhydrique et azotique, tout en donnant des signes de partage avec l'acide acétique. Bref, les 3 équivalents de base unis dans les phosphates réputés normaux sont combinés à des titres différents et inégaux.

Ajoutons enfin que l'aptitude à former des combinaisons basiques paraît même s'étendre au delà de 3 équivalents, d'après nos observations sur les terres alcalines.

S'il fallait définir l'acide phosphorique par ces caractères précis, qui appartiennent à la fonction acide en chimie organique, il conviendrait de le regarder comme un *acide monobasique à fonction mixte.*

Ce caractère d'acide monobasique, que nos expériences conduisent à attribuer à l'acide phosphorique, est conforme aux analogies entre le phosphore et l'azote : l'acide azotique étant nettement monobasique,

$$AzO^6M \ldots PO^6M+2MO \quad \text{et même} \quad PO^6M+2MO+nMO;$$

ces analogies s'étendent jusqu'au chlore et à l'iode, dont la série oxydée est parallèle à celle de l'azote : ClO^6M et IO^6M. De même l'acide perchlorique fournit des sels monobasiques, ClO^8M ; tandis que son analogue, l'acide périodique, prend 1 et jusqu'à 4 équivalents de base additionnelle,

$$IO^8M; \quad IO^8M+MO; \quad IO^8M+4MO;$$

ce sont là des équivalents successifs et ajoutés conformément aux anciennes idées sur la constitution des sels. On peut, nous le répétons, se rendre compte de ces diversités en invoquant la théorie des fonctions mixtes, révélées par les études de chimie organique ; gardons-nous toutefois de serrer plus qu'il ne convient ces rapprochements entre les acides organiques, auquel le carbone imprime un caractère spécial, et les acides minéraux, qui offrent quelque chose de propre, à cause des éléments différents : phosphore, azote, chlore, concourant à les former.

Influence de la pression sur les phénomènes chimiques par M. BERTHELOT.

On lit, dans un mémoire de M. Quincke, publié aux *Annales de Poggendorff* (février 1877, p. 119), mémoire consacré d'ailleurs à une tout autre question :

« L'acide sulfurique étant mis en contact avec le zinc, la pression de l'hydrogène développé était dans les premiers jours de 1 1/2 à 10 atmosphères, suivant la nature des appareils ; elle s'est élevée en cinq mois jusqu'à 27 et 54 atmosphères ; en dix-sept ans, jusqu'à 25 et 126 atmosphères. »

Ces expériences, faites en dehors de toute idée préconçue, prouvent que le dégagement d'hydrogène n'est pas arrêté par la pression, mais seulement ralenti, la grandeur du ralentissement dépendant des dispositions spéciales des appareils. Elles peuvent être regardées comme une confirmation des expériences que j'avais faites et des idées que j'avais émises moi-même à ce sujet, il y a une dizaine d'années (1) ; bref, ce n'est pas l'affinité chimique qui se trouve modifiée, mais simplement l'étendue et la nature de la surface d'attaque du métal par l'acide, le métal se recouvrant d'une couche gazeuse et adhérente, tandis que l'acide se sature dans son voisinage. Plus on atténue l'influence de cette double cause, plus l'action est rapide ; mais, dans tous les cas, lente ou rapide, elle se poursuit peu à peu, tant qu'il reste de l'acide à saturer ou du zinc à dissoudre.

J'ai lieu de croire d'ailleurs que les expériences mêmes qui m'avaient été opposées à l'origine comme contradictoires avec mes propres essais, ayant été poursuivies depuis lors pendant un temps beaucoup plus long, ont donné des résultats concordant avec les miens, c'est-à-dire une attaque du métal par l'acide se prolongeant indéfiniment, en développant une pression d'hydrogène, qui a crû sans autre limite que l'explosion des vases où la réaction chimique s'effectuait.

(1) Voir mon Mémoire, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XVIII, p. 95.

Transformation de l'acide pyrotartrique normal en acide dibromopyrotartrique et en acide dibromosuccinique; par MM. E. REBOUL et Edme BOURGOIN.

L'action du brome sur l'acide pyrotartrique normal, dans la proportion de deux molécules du premier corps pour une du second, est assez complexe; elle varie d'ailleurs avec la température à laquelle la réaction a lieu et aussi avec la quantité d'eau en présence de laquelle on opère.

Lorsque l'on chauffe en vase clos, à 145°, 8gr,5 d'acide pyrotartrique normal avec 21 grammes de brome et 10cc d'eau, le brome est complétement absorbé en moins de deux heures. A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance, accompagné d'un mélange à volumes à peu près égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. A l'évaporation, le liquide aqueux s'est fortement coloré en rouge et il a été impossible d'en retirer aucun principe défini. Cette expérience démontre que l'acide pyrotartrique normal est facilement attaqué par le brome et que sa stabilité, vis-à-vis de cet agent, est loin d'être aussi grande que celle de son homologue inférieur, l'acide succinique.

Si l'on recommence l'expérience en maintenant la température à 118-120°, il faut environ neuf heures pour que le brome disparaisse. De l'acide bromhydrique et de l'acide carbonique prennent seulement naissance. Par le refroidissement, le contenu du tube, qui est incolore et transparent, laisse déposer spontanément une notable quantité de cristaux, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Soumis à l'action de la chaleur, ils ne fondent pas; vers 200°, ils se colorent légèrement; au-dessus de cette température, ils se décomposent complétement et disparaissent presque sans résidu. En un mot, ils possèdent les propriétés de l'acide dibromosuccinique dont ils offrent aussi la composition, comme le démontrent les analyses suivantes :

1° 0,2445 ont donné 0,036 eau, et 0,158 acide carbonique, d'où :

	Expérience.	Théorie.
C.....	17,5	17,4
H.....	1,6	1,1

2° 1,002 (SH^2O^4) étant saturé par 852 div. d'eau de baryte,

0,305 de matière ont exigé 92 div.; d'où l'on déduit pour le poids moléculaire,

$$\frac{852 \times 98 \times 0.305}{1,012 \times 92} = 276,2.$$

Celui de l'acide dibromosuccinique est 276.

La formation de l'acide dibromosuccinique aux dépens de l'acide pyrotartrique normal est intéressante : elle montre qu'il existe entre ce dernier et l'acide succinique une relation très-étroite et vient confirmer l'opinion émise par l'un de nous, à savoir, que ces deux acides sont véritablement homologues. C'est une nouvelle preuve, et des plus directes, à ajouter à celles qui ont déjà été données : formation par le cyanure de triméthylène, points d'ébullition de l'éther éthylique et du chlorure pyrotartriques, comparés à ceux des composés correspondants de l'acide succinique.

Quant au mécanisme de la réaction, nous pensons que le brome commence par transformer l'acide pyrotartrique en son dérivé dibromé qui, par une action ultérieure et oxydante du brome en présence de l'eau, se dédouble en acide dibromosuccinique, acide carbonique et eau. L'expérience suivante, qui a permis d'isoler l'acide dibromopyrotartrique, vient confirmer cette manière de voir.

7gr,2 d'acide pyrotartrique normal ont été traités par 18 grammes de brome en présence de 15cc d'eau à 100°, en tube scellé. Il a fallu 90 heures environ pour que le brome fut absorbé. Par refroidissement, il s'est déposé au fond du tube un peu d'acide dibromosuccinique et une petite quantité d'un liquide oléagineux. A l'ouverture, il se dégage de l'acide carbonique. On évapore le liquide aqueux d'abord au bain-marie, puis dans un vide de 2cm de mercure sur de la potasse solide pulvérisée. Elle s'épaissit peu à peu et laisse déposer lentement de petits mamelons groupés en choux-fleurs.

Ces premiers cristaux sont très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Traités par une petite quantité d'eau froide, ils laissent un résidu d'acide dibromosuccinique. La solution aqueuse, évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique, abandonne des cristaux mous, fusibles à 101-102°, ne contenant plus que des traces d'acide bibromosuccinique.

Voici leur analyse :

0gr,128 ont fourni 0,166 de bromure d'argent

d'où Br=55,2. La formule $C^5H^6Br^2O^4$ exige 55,2, c'est donc de l'acide pyrotartrique dibromé (1).

Le liquide oléagineux dont nous venons de parler plus haut, lavé avec une dissolution étendue de potasse caustique, puis dissous dans de l'éther alcoolisé, abandonne par évaporation de beaux cristaux fusibles à 54-55°. C'est le corps découvert par l'un de nous, l'hydrure d'éthylène tétrabromé. Il est accompagné d'une petite quantité d'un autre carbure bromé, fondant vers 45°, qui est peut-être le propane tétrabromé, corps qui n'a pas encore été décrit. Quoiqu'il en soit, on sait que l'hydrure d'éthylène tétrabromé résulte d'abord de la transformation de l'acide dibromosuccinique en acide tribromé; que ce dernier, perdant HBr, donne ensuite de l'acide bibromomaléique, lequel, en présence du brome et de l'eau, abandonne tout son oxygène à l'état d'acide carbonique.

Nous ajouterons, en terminant, que l'acide pyrotartrique dont nous nous sommes servis, dérivé du bromure de triméthylène (164-165° corrigé) par une méthode déjà décrite, était fort pur; il fondait à 96-97° et bouillait d'une manière constante à 290° (corrigé).

Des métaux qui accompagnent le fer; par M. A. TERREIL.

Les nombreuses analyses que j'ai faites, depuis quelques années, des principaux minerais de fer et de leurs produits métalliques, m'ont démontré que le fer, à l'exemple du platine, se trouve presque toujours accompagné dans ses minerais de plusieurs métaux que l'on retrouve dans les produits métallurgiques de ce métal, et que j'appellerai *les métaux des minerais de fer*.

Ces métaux, en dehors du manganèse, qui a toujours été mentionné, sont principalement les métaux magnétiques de la famille du fer, tels que le *nickel*, le *cobalt* et le *chrome*, dont la présence était considérée comme caractérisant les fers météoriques. Ils se rencontrent, d'après mes observations, dans presque

(1) Les cristaux fournis vers la fin, par la concentration du liquide sirupeux dans le vide, fondent vers 92°. 0,371 ont donné 0,320 acide carbonique et 0,079 eau. D'où C=23,5; H=2,3. La formule de l'acide dibromopyrotartrique exige C=20,7; H=2,1; celle de l'acide monobromé, C=28,4; H=3,3. C'est donc un mélange de ces deux corps dans lequel le premier domine de beaucoup.

tous les minerais de fer. Ces métaux échappent ordinairement aux recherches analytiques, en raison de leur faible proportion relativement à la masse de fer, et aussi parce que les sels ammoniacaux, qui se produisent dans les opérations analytiques, dissimulent complétement les propriétés de ces métaux ; c'est le fait que j'ai consigné en 1857, dans un mémoire inséré aux Comptes rendus (t. XLV, p. 652).

En dehors de ces métaux des minerais de fer, les fers, les fontes et les aciers contiennent aussi quelques métaux accidentels qui sont : le *cuivre*, le *vanadium*, le *titane* et le *tungstène*.

Pour reconnaître ces métaux, qui accompagnent le fer dans sa mine, j'ai adopté une méthode analytique que j'indiquerai ici :

Après avoir traité la substance par la méthode ordinaire, soit par l'eau régale, soit par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, je filtre pour séparer la partie insoluble dans les acides, et après avoir lavé avec grand soin cette dernière à l'eau distillée, je verse peu à peu, et en agitant, la liqueur filtrée dans l'ammoniaque ; j'évite, comme on voit, de verser l'ammoniaque dans la liqueur acide, cette précaution est très-importante, car, dans ce dernier cas, les oxydes solubles dans l'ammoniaque restent fixés à l'oxyde de fer qui se précipite ; je jette le précipité obtenu sur un filtre, et je le lave à l'eau distillée.

A ce moment de l'analyse, les métaux de minerais de fer sont divisés en trois groupes : 1° les métaux qui se trouvent dans le résidu insoluble dans les acides ; *titane* et *tungstène ;* 2° les métaux qui se sont précipités avec l'oxyde de fer : *chrome* et *vanadium* : 3° Les métaux en dissolution dans la liqueur ammonicale ; *cuivre*, *nickel*, *cobalt* et *manganèse*.

Je constate la présence des métaux du premier groupe en traitant d'abord, sur le filtre, le résidu insoluble par l'ammoniaque, qui dissout l'acide tungstique ; la liqueur ammoniacale évaporée à sec et légèrement calcinée, laisse l'acide tungstique sous forme d'une poudre jaune-verdâtre, facile à caractériser au chalumeau ; ensuite je fais sécher le résidu insoluble, puis je le traite par l'acide sulfurique concentré et bouillant, qui dissout l'acide titanique ; je laisse refroidir, j'étends d'eau, je filtre, et je traite une portion du liquide par du zinc ; la présence du titane est alors indiquée par la coloration violacée que prend la liqueur ; dans ce cas, j'évapore l'autre portion du liquide, de façon à chasser tout

l'acide sulfurique, et j'obtiens ainsi un résidu blanc d'acide t nique, facile également à caractériser au chalumeau : dans les cas, cette évaporation à sec est nécessaire, même lo le zinc ne produit pas la coloration violette du liquide, cette ration n'étant plus appréciable lorsqu'il y a trop peu d' titanique eu dissolution. Pour déceler la présence des méta deuxième groupe, *chrome* et *vanadium*, qui ont été préc avec l'oxyde de fer, j'emploie la méthode que j'ai propos 1865 (*Bulletin de la Société chimique* nouvelle série, t. III, p et qui consiste à mettre le précipité d'oxyde de fer en suspe dans une dissolution de potasse pure, chauffée vers 90°, pui ajouter du permanganate de potasse, tant que celui-ci se lore : le permanganate transforme le chrome et le vanadiu chromate et en vanadate de potasse : après cette transform qui est complète lorsque la dissolution de potasse se colo vert, on filtre, on sature la liqueur alcaline par l'acide acéti on filtre une seconde fois lorsqu'il y a production d'oxyd manganèse provenant de l'excès de permanganate employé, dans une portion de la liqueur, on verse quelques gouttes d tate de plomb ; il se produit un précipité jaune de chrom de plomb qui peut être mélangé de vanadate de plomb. Le dium se décèle, dans l'autre portion de la liqueur, lors ajoute à celle-ci une dissolution tannin nouvellement prép l'acide vanadique forme alors avec le tannin un précipité bleu ou noir-verdâtre, lent à se former, quoique la liqu colore immédiatement. Lorsque le précipité jaune de chro de plomb contient du vanadate de plomb, il se colore égale en noir-bleu, ou en noir verdâtre, lorsqu'on le mouille avec la solution de tannin.

Je caractérise les métaux du dernier groupe de la manière vante : j'ajoute à la liqueur ammoniacale qui les contient ques morceaux de potasse pure, je porte à l'ébullition pour ch l'ammoniaque et décomposer les sels ammoniacaux, et je ch jusqu'à ce que l'odeur ammoniacale ait complétement disp la potasse précipite les métaux à l'état d'oxydes, je recueille oxydes sur un filtre, je les lave et j'en prends une petite qu que je traite, sur une lame d'argent, par la potasse et le nitre dus. Pour caractériser le manganèse, enfin, je dissous le des oxydes dans l'acide chlorhydrique, je sépare le cui l'aide de l'hydrogène sulfuré, et, après filtration du su

p. 80) : Je verse dans la liqueur ammoniacale quelques de permanganate de potasse, qui peroxyde le cobalt récipite le manganèse ; je chauffe quelques instants la précipitation du manganèse soit complète, je filtre, ture par l'acide chlorhydrique, et, après avoir ajouté un cool, j'attends 24 heures ; je trouve alors au fond de la un précipité violet-rose de chlorhydrate roséo-cobaltique ert par M. Fremy) tout à fait caractéristique. La liqueur, ar la potasse, donne un précipité d'oxyde de nickel de vert pomme.

aux proportions des métaux qui accompagnent le fer, nt ordinairement très-faibles ; dans les produits métal- s que j'ai eu l'occasion de traiter, elles atteignaient rare- a totalité 5 millièmes, tandis que dans les fers natifs oriques, ces proportions peuvent s'élever jusqu'à 10 %. érences sont suffisantes pour servir à distinguer les fers ques des fers ordinaires, mais je rappellerai, en termi- e M. Daubrée, en fondant du péridot, a obtenu une fonte quelle j'ai trouvé 1,60 % de chrome, et 1,16 % de nickel; ertant, car il peut jeter quelque doute sur la provenance *arrestre* de certains fers dits météoriques.

le sulfure de manganèse ; par MM. Ph. DE CLERMONT et M. GUIOT.

avons été amenés à reproduire quelquefois les expériences de M. Muck (1). Il nous est arrivé de confirmer certains de ses résultats et d'être en désaccord avec lui sur d'autres points.

Chauffé en vase clos à 250° et même à 305° pendant 48 heures en présence d'une grande quantité d'eau, le sulfure rose ne subit aucune transformation ; mais à 305°, en présence d'une petite quantité d'eau, il y a production de sulfure vert. Ces faits prouvent donc que la vapeur d'eau opère la transformation tandis que l'eau liquide même portée á de très-haute température, reste sans action.

Si l'on chauffe à 250° en tube scellé du sulfure rose sec, il ne subit point de changement de couleur.

La potasse en solution étendue, aqueuse ou alcoolique, chauffée à 150° pendant 12 heures avec du sulfure rose n'opère pas la transformation. Elle oxyde seulement en donnant de l'oxyde manganèse blanchâtre. Le chlorure de potassium chauffé en tube scellé à 200° pendant 24 heures avec le sulfure rose donne un produit blanchâtre.

L'amalgame de sodium n'exerce sur le sulfure rose d'autre action qu'une action oxydante, due à la formation de la soude. L'oxydation est beaucoup plus forte que par le contact d'une simple solution de soude même concentrée.

Si l'on chauffe à l'air libre et à l'ébullition du sulfure rose en présence d'un grand excès d'ammoniaque, et en ayant soin de remplacer sans cesse l'alcali évaporé, on n'obt ent aucune transformation au bout de 5 heures. Mais si l'on chauffe à 220° en tube scellé à la lampe du sulfure rose avec de l'ammoniaque il se produit, au bout de 20 heures environ, du sulfure vert.

Chauffé en vase clos à 300° pendant 24 heures, avec du chlorhydrate d'ammoniaque solide et de la chaux vive, le sulfure rose ne change pas. Ce fait doit surprendre et indique que le gaz ammoniac n'agit pas sous pression, à moins d'être en présence de l'eau. Un courant, de gaz ammoniac au contraire, ainsi que nous l'avons constaté, transforme en vert le sulfure rose chauffé par un bec de Bunsen.

Si l'on dissout à froid ou à l'ébullition du sulfure de manganèse dans de l'oxalate d'ammoniaque, on obtient, après filtration, une liqueur jaune contenant du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'oxa-

(1) F. Muck, *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 580, et t. VI, p 6.

ns au vert. Si l'on précipite cette même liqueur jaune
à froid, mais à l'ébullition, on obtient un sulfure rose
e au vert au bout d'un certain temps d'ébullition. En
d'ammoniaque cette même solution bouillante se préci-
un excès de sulhydrate d'ammoniaque en rose passant
idement au vert noir. Ce précipité est à peu près sem-
celui obtenu en présence du chlorhydrate et du sulhy-
ammoniaque.

on de l'oxalate d'ammoniaque sur le sulfure de manga-
nit été étudiée par M. How (1) et M. Muck, mais en pré-
u chlorhydrate d'ammoniaque. Leurs résultats diffèrent
res et doivent être attribués uniquement à l'influence du
drate d'ammoniaque.

lfure rose chauffé en vase clos à 300° avec un excès d'une
ion d'oxalate d'ammoniaque, ne change pas, mais si l'on
l'expérience en mettant le sulfure en excès, il passe au

lfate d'ammoniaque dans les mêmes conditions, à 300° en
los, en petite ou grande quantité, ne donne jamais que du
rose. Le carbonate et le phosphate d'ammoniaque, chauffé
sulfure rose en vase clos à 300°, donnent: le premier du
te de manganèse, le second du phosphate de manganèse.

on fait bouillir du sulfate rose avec de l'acide sulfhydrique
tion concentrée, on n'obtient aucune transformation. Mais,
rement à l'affirmation de M. Muck, en vase clos à 220 pen-

transforme le sulfure rose complétement et avec facilité en vert, si l'on agit en tube scellé et en présence d'un excès du mélange.

M. Muck prétend n'avoir jamais transformé le carbonate de manganèse en sulfure vert. Or, nous avons chauffé du carbonate de manganèse bien lavé obtenu par précipitation du chlorure de manganèse par le carbonate de soude pur, avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque à l'air libre, et au bout de 10 à 15 minutes d'ébullition nous avons parfaitement bien obtenu un sulfure d'un beau vert. En le chauffant à 200° en vase clos pendant quelques heures avec du sulfhydrate d'ammoniaque, la transformation fut complète. Avec le sulfure alcalin on ne peut jamais obtenir que du sulfure rose. En tube scellé en présence d'un mélange de sulfhydrate d'ammoniaque et de sulfure alcalin, le carbonate de manganèse se transforme en sulfure vert. L'acide sulfurique n'agit ni à l'air libre, ni en vase clos à haute température.

Si l'on fait passer un courant d'acide carbonique ou d'ammoniaque bien desséché dans un tube chauffé, dans lequel on a placé une petite nacelle remplie de sulfure rose, la transformation en vert s'opère rapidement à une température produite par un bec de Bunsen. Le sulfure est, à la fin de l'opération, vert-gris et redevient d'un beau vert clair en le refroidissant dans le courant de gaz.

M. Geuther (1) a prétendu que la congélation changeait le sulfure rose en sulfure vert. M. Muck a affirmé le contraire. Nous avons répété et varié ces expériences et, dans aucun cas, nous n'avons pu confirmer l'observation de M. Geuther. Nous avons plongé, dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin à —15°, des tubes contenant :

1° Du sulfure rose précipité d'une solution concentrée de sulfate manganeux avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque ;

2° Du sulfure rose précipité d'une solution étendue de sulfate manganeux avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque ;

3° Du carbonate de manganèse avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque ;

4° Du sulfure rose avec de l'ammoniaque ;

5° Du sulfure rose avec du chlorhydrate d'ammoniaque ;

6° Du chlorure manganeux avec des sulfures alcalins.

(1) *Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften*, t. II, p. 127.

Au bout de 2 heures, il ne s'était produit aucun passage au vert. Retirés du mélange réfrigérant et ramenés à la température ordinaire, les nos 1 et 2 ont passé au vert. La congélation, loin de produire la transformation, l'arrête donc complétement.

M. Muck voit dans le sulfure de manganèse vert, un oxysulfure. Nous avons fait quelques expériences qui indiquent clairement que c'est un sulfure.

Si l'on ajoute de l'eau préalablement bouillie et ainsi privée d'oxygène à du sulfure rose, puis qu'on introduise le tout dans une éprouvette remplie de mercure et bien exempte de toute trace d'air, on voit, après addition de sulfhydrate d'ammoniaque, le sulfure rose devenir peu à peu vert dans ce milieu privé absolument d'air et d'oxygène.

Du reste, en répétant cette opération en présence d'un volume déterminé d'air sur la cuve à mercure, on ne constate pendant la transformation en vert aucune diminution du volume de l'air.

M. Muck a indiqué que le sulfure vert renferme 7 % d'eau, sans dire dans quelles conditions il a fait l'analyse, et aucun auteur n'a parlé de la composition du sulfure rose. Nous avons donc envisagé la question au point de vue de la quantité d'eau que renferment les sulfures rose et vert.

Pour cela, nous avons desséché du sulfure vert pendant longtemps à 105°, au bain d'huile, dans un courant continu d'hydrogène pour éviter l'oxydation. Nous en avons ensuite pesé une portion. Cette portion a été placée dans une nacelle et chauffée dans un courant d'acide sulfhydrique pendant 3 heures. Après ce temps, nous avons laissé refroidir dans le courant d'acide sulfhydrique, puis pesé. Le poids n'avait varié que d'une façon insignifiante. Voici les résultats :

Poids du sulfuré vert desséché à 105° dans un courant d'hydrogène.	Poids du sulfuré vert après calcination dans un courant d'acide sulfhydrique.
0gr,279.	0gr,2775.

Différence : 0gr,0015.

Cette faible différence doit, sans aucun doute être attribuée à des erreurs d'expérience, et l'on doit conclure que le sulfure vert, desséché à 105° dans un courant d'hydrogène, est anhydre.

Le sulfure rose, au contraire, est un hydrate. En voici la preuve. Nous avons répété l'opération sur le sulfure rose, c'est-à-dire en le desséchant à 105°, dans un courant d'hydrogène et

ensuite en le calcinant dans un courant d'acide sulfhydrique et nous avons constaté une perte de 9 % dans la transformation en vert par la calcination.

Sulfure rose desséché à 105° dans un courant d'hydrogène.	Sulfure rose chauffé dans le courant d'H^2S et devenu vert.
0gr,356.	0gr,324.

Différence : 0gr,032.

Cette perte correspond à 9 % d'eau.

Si on fait dessécher dans le vide du sulfure vert, jusqu'à ce qu'il ne perde plus rien de son poids et qu'ensuite on le chauffe dans un courant d'acide sulfhydrique, on constate une diminution de poids qui correspond à 13,39 % d'eau. Voici les résultats de l'expérience.

Sulfure vert desséché dans le vide.	Sulfure vert desséché dans un courant de H^2S.
1gr,314.	1gr,138.

Différence : 0gr,176.

Si on répète la même opération avec du sulfure rose, la perte de poids est plus considérable et correspond à 18,84 %. Voici les données numériques :

Sulfure rose desséché dans le vide.	Sulfure rose devenu vert par la calcination dans H^2S.
1gr,194.	0gr,969.

Différence : 0gr,225.

Il est donc bien établi que, dans tous les cas, le sulfure rose est toujours plus hydraté que le sulfure vert.

La différence qui existe, d'une façon continue pour les deux sulfures, se manifeste aussi dans leur solubilité dans les sels ammoniacaux.

Il ressort, en effet, de nos expériences que 100cc d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, saturée à 12°, dissolvent 0gr,0877 de sulfure vert, tandis que 100cc de la même solution, dissolvent 0gr,430 de sulfure rose, c'est-à-dire 5 fois plus. Voici comment nous avons opéré :

Nous avons déjà dissous du sulfure vert dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque saturée à 12°. 100 centim. cubes de cette solution ont été précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le précipité recueilli a été dissous dans l'acide chlorhydrique étendu.

Nous avons alors précipité cette solution acide par le carbonate de soude pur et dosé aussi le manganèse à l'état d'oxyde brun. Nous avons obtenu pour le vert 0,077 d'oxyde brun, quantité correspondante à 0,0887 de MnS. Pour le rose, le dosage donne 0,378 d'oxyde brun de manganèse correspondant à 0,430 MnS.

On sait que le sulfure rose est amorphe, tandis que le sulfure vert est cristallisé. Ce fait nous avait porté à croire que peut-être cette transformation était accompagnée d'un phénomène de phosphorescence. Nous avons répété la transformation par différents moyens, dans l'obscurité complète et après insolation, et en aucun cas nous n'avons observé production de lumière.

Le sulfure de manganèse, principalement la modification verte, résiste à l'oxydation, lorsqu'il se trouve dans un liquide ou qu'il est sec, mais il s'oxyde avec une rapidité remarquable dans certaines circonstances que nous rapportons ici. Si l'on vient à comprimer du sulfure vert bien lavé, encore humide, et qu'on le pulvérise ensuite, soit immédiatement, soit une heure ou deux après, il se développe aussitôt et graduellement une élévation de température qui, pour un poids de 10 grammes de matière environ, atteint 60°, et qu'accompagne un dégagement de vapeur d'eau.

Il en est de même pour le sulfure rose.

Nos recherches nous amènent donc à conclure que les sulfures de manganèse, rose et vert, doivent être considérés comme le même corps à différents degrés d'hydratation ; à ce caractère, il faut ajouter la couleur, la forme extérieure et la solubilité dans les sels ammoniacaux, qui ne sont pas les mêmes pour les deux *sulfures*.

Nous avons cherché aussi à ramener au rose le sulfure vert, mais sans aucun succès. Voici, du reste, les essais que nous avons faits :

L'eau en vase clos n'agit à aucune température sur le sulfure vert.

A haute température, et en tube scellé, le sulfure vert n'éprouve point de modifications.

L'ammoniaque et l'acide sulfhydrique, en vase clos à 250°, n'agissaient pas davantage.

La congélation ne ramène pas au rose le sulfure vert.

L'hydrogène dégagé par l'amalgame de sodium ne détermine aucun changement de couleur.

Sur quelques amides des acides naphtylsulfureux ; par M. J.-A. CARLESON (1).

L'auteur a obtenu les combinaisons suivantes par l'action de l'éthylamine, de l'aniline et de la naphtlylamine sur les chlorures des acides naphtylsulfureux α et β.

1. L'*éthylamide de l'acide* α est une masse visqueuse, qu'on n'a pas obtenue cristallisée.

2. L'*élhylamide de l'acide* β, $C^{10}H^{7}.SO^{2}.AzHC^{2}H^{5}$ forme des cristaux tabulaires et incolores, fusibles à 82°5.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	61,51	61,27
H.....	5,78	5,53
Az.....	6,36	5,96
S.....	13,76	13,62
O.....	(12,59)	13,62

3. A*nilide de l'acide* α, $C^{10}H^{7}SO^{2}AzHC^{6}H^{5}$. — Aiguilles fusibles à 112°.

4. *Anilide de l'acide* β, $C^{10}H^{7}SO^{2}AzHC^{6}H^{5}$. — Aiguilles allongées et incolores, fusibles à 132°.

	Trouvé.		Calculé.
	Anilide α	Anilide β	—
C.....	67,55	67,99	67,84
H.....	4,70	4,68	4,59
Az.....	5,25	5,09	4,95
S.....	11,64	11,64	11,31
O.....	(10,86)	10,60	11,31

5. *Naphtylamide de l'acide* α, $C^{10}H^{7}SO^{2}AzHC^{10}H^{7}$. — Petites aiguilles fondant à 82°.

6. *Naphtylamide de l'acide* β, $C^{10}H^{7}SO^{2}AzHC^{10}H^{7}$. — Aiguilles allongées. Point de fusion 177°5.

	Naphtylamide α	Naphtylamide β	Calculé.
C.....	72,25	72,16	72,07
H.....	5,34	4,79	4,51

(1) *Ofversigt af Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1876, n° 7, p. 59. — Correspondance de M. Cleve.

Az....	4,54	—	4,20
S.....	—	9,63	9,61
O.....	—	—	9,61

Sur les acides rétène-sulfureux ; par A.-G. EKSTRAND (1).

Par l'action de l'acide sulfurique fumant ou d'un mélange d'acide ordinaire et d'acide fumant, sur le rétène, il se forme à froid de l'acide disulfureux, probablement sous deux formes isomériques, et de l'acide trisulfureux. Au bain-marie, il se forme de l'acide trisulfureux, souillé de plusieurs impuretés.

Acide rétène-disulfureux $C^{18}H^{16}(SO^3H)^2+10H^2O$.— On ajoute peu à peu du retène pulvérisé à un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique anglais et d'acide fumant. Il se dégage un peu d'acide sulfureux et on obtient une solution brunâtre. Après 2 à 3 semaines, le tout se prend en une masse cristalline d'aiguilles déliées. Ces cristaux ont donné 42, 66 °/₀ d'acide disulfureux et 57, 34 °/₀ d'acide sulfurique, composition qui se rapproche sensiblement de la formule $C^{18}H^{16}(SO^3H)^2+5SO^4H^2$, qui exige 44,57 °/₀ d'acide disulfureux et 56, 43 °/₀ d'acide sulfurique.

Pour préparer l'acide disulfureux, il est bon d'opérer sur de petites quantités et à basse température. On dissout la masse cristalline dans l'eau et on sature par la chaux, la baryte ou le carbonate de plomb. On filtre et on épuise les sulfates par l'eau chaude. On évapore, on fait cristalliser et on sépare les cristaux. On décompose le sel plombique par l'hydrogène sulfuré ou le sel barytique par l'acide sulfurique. L'acide disulfureux cristallise en aiguilles aisément solubles ; 1 partie de cet acide exige 2, 3 parties d'eau pour se dissoudre. Il est insoluble dans l'éther. Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles radiées. Chauffé à 195°, il noircit, se boursouffle et fond sous dégagement d'acide sulfureux, en donnant un sublimé blanc, probablement du rétène.

Si l'on ajoute de l'acide sulfurique à sa solution concentrée, on obtient un précipité cristallin d'acide disulfureux presque pur.

(1) *Ofversigt af k. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar*, 1876, n° 7, pag. 63. *Voyez* aussi *Bulletin*, t. XXIV, pag. 58. Corresp. de M. Cleve.

(1) Pour la détermination de la solubilité, on a dissous le sel dans l'eau bouillante ; la solution refroidie a été abandonnée à 10° pendant au moins 24 heures. Puis on a évaporé une certaine quantité de la solution et pesé le résidu séché à 100°.

l'acide acétique glacial. L'acide sulfurique ne le précipite pas de sa solution. Il se dépose par le refroidissement de la solution très-concentrée sous la forme d'une masse formée de petits prismes.

Sel barytique :

$$[C^{18}H^{15}(SO^3)^3]^2Ba^3+\begin{cases}3H^2O \text{ (à } 100^\circ)\\18H^2O \text{ (à } 15^\circ)\end{cases}.$$

Prismes allongés, solubles dans 11 parties d'eau.

	Trouvé. 1	Trouvé. 2	Calculé.
C.....	32,67	31,57	31,93
H.....	3,02	2,95	2,21
S.	14,25	14,33	14,19
Ba.....	29,69	30,20	30,37
H^2O (à 100°)..... .	15,42	15,36	15,49
H^2O (de 100 à 105°)..	4,00	4,13	3,83

L'acide trisulfureux, qu'on a employé pour la préparation du sel (1) avait été obtenu par l'action d'un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide ordinaire sur le rétène. L'acide qui a fourni le sel (2) avait été obtenu avec l'acide fumant. Le sel (1) se présentait en prismes allongés, solubles dans 11 parties d'eau ; mais le sel (2) était en aiguilles flexibles, solubles dans 16 parties d'eau.

Sel plombique :

$$[C^{18}H^{15}(SO^3)^3]^2Pb^3+\begin{cases}3H^2O \text{ (à } 100^\circ)\\18H^2O \text{ (à } 15^\circ)\end{cases}.$$

Aiguilles minces, plus solubles que le sel barytique (1) ; il ressemble au sel barytique (2). L'analyse a donné :

	Trouvé. 1	Trouvé. 2	Calculé.
Pb.....	39,04	39,44	39,73
H^2O (à 100°).....	13,99	13,61	13,83
H^2O (à 100-180°)	3,80	3,32	3,34

Par l'action des vapeurs d'anhydride sulfurique sur le rétène, à a température ordinaire, on obtient une masse noire, qui contient plusieurs acides. Saturé par le carbonate barytique, le produit, étendu d'eau, donne :

1° Un sel très-soluble, non cristallin ;

2° Un sel moins soluble, qui se dépose sous la forme d'une poudre grisâtre non cristalline. L'analyse a donné : C=30,00 ;

H=2,32 et Ba=30,05. Le sel barytique anhydre de l'acide trisulfureux exige C=31,93; H=2,21 et Ba=30,37. C'est probablement le sel barytique d'un acide trisulfureux isomère;

3° Un sel très-peu soluble, contenant 29,3 Ba.

Sur quelques combinaisons du cyanure mercurique avec les chlorures des métaux terreux, par M. J. E. AHLÉN (1)

Les sels suivants, tous composés suivant la formule $R^2Cl^6+6Hg(CAz)^2+16H^2O$. ($R^2=Ce^2$, La^2, Di^2, Y^2 et Er^2), ont été obtenus par la cristallisation d'une solution de cyanure mercurique avec un excès des chlorures. Ils sont tous très-solubles. Ils perdent leur eau de cristallisation sur l'acide sulfurique et à 100°. Ils cristallisent seulement dans les solutions contenant un excès de chlorure.

Le *sel de cérium* forme des aiguilles asbestoïdes :

		Trouvé.		Calculé.
Ce^2Cl^6.....	19,88	19,89	20,45	21,36
$Hg(CAz)^2$	67,19	67,09	66,49	66,06
H^2O (perte)....	12,92	13,02	13,06	12,58

Sel de lanthane. — Aiguilles incolores et soyeuses :

	Trouvé.		Calculé.
La^2Cl^6.....	19,64	20,46	21,43
$Hg(CAz)^2$.....	67,78	66,29	66,00
H^2O	(12,58)	12,66	12,57

Sel de didyme. — Aiguilles rougeâtres et flexibles :

	Trouvé.		Calculé.
Di^2Cl^6.....	19,78	21,51	21,98
$Hg(CAz)^2$.....	67,66	66,04	65,54
H^2O (perte).....	12,56	12,45	12,48

Sel d'yttrium. — Prismes incolores, radiés et bien formés, qui perdent $3H^2O$ sur l'acide sulfurique :

	Trouvé.		Calculé.
Y^2Cl^6.....	18,45	18,17	17,88
$Hg(CAz)^2$.....	69,00	69,08	68,98
H^2O (perte).....	12,55	12,75	13,14

(1) *Ofversigt af Sv. Vetensk. Akad. Færhandlingar*, 1876, n° 8. — Corresp. de M. Cleve.

Le *sel d'erbium* est rougeâtre ; il ressemble au sel d'yttrium :

	Trouvé.		Calculé.
Er^2Cl^6	24,02	24,10	23,54
$Hg(CAz)^2$..	62,64	62,98	64,23
H^2O (perte)	13,34	12,92	12,23

L'auteur a essayé, mais sans succès, d'obtenir des sels doubles du cyanure mercurique avec les azotates des métaux terreux.

Sur les volumes moléculaires des sels isomorphes ;
par **M. Otto PETTERSON** (1).

L'auteur a publié un mémoire, en langue allemande (2), sur les divers sels isomorphes, anhydres et avec de l'eau de cristallisation.

Il a ainsi examiné plusieurs sels doubles du groupe de l'alun, les sulfates et les séléniates des métaux terreux (Er, Y, Di, La, Ce) ; les sulfates et séléniates doubles de Co, Ni, Mg, Mn, et de K, AzH^4, Tl, Rb, Cs. Nous renvoyons le lecteur au mémoire original, qui n'est pas susceptible d'être résumé.

Société chimique de Saint-Pétersbourg. — Séance du 28/16 septembre 1876. — Correspondance russe, par **Mlle J. LERMONTOFF.**

M. Boutlerow rend compte des travaux suivants, exécutés dans le laboratoire de l'Université de Moscou.

1) *Sur l'isomérie des acides pyrotartriques*, par W. Markownikoff. — L'auteur présente les résultats d'une étude comparative des acides pyrotartriques, obtenus dans différentes réactions.

La synthèse d'un des quatre acides isomères de la formule générale $C^5H^8O^4$, prévus par la théorie, a été réalisée il y a plusieurs années par M. Simpson ; les trois autres ont été préparés par l'auteur. Pendant le cours de ces recherches, M. Wislicenus annonça la découverte de l'acide éthylmalonique ; M. Reboul, celle de l'acide pyrotartrique normal. L'acide α-isopyrotartrique

(1) *Transactions de la Société des sciences d'Upsal*, 1876.

(2) Voir *Deutsche chemische Gesellchaft*, t. IX, p. 1559 et 1677.

ou éthylmalonique, représenté par la formule $\begin{array}{l} CH(COOH)^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$,

a été préparé en traitant l'éther butyrique monobromé par le cyanure double de potassium et de mercure ($HgCy^2,2KCy$), comme l'a recommandé M. Boutlerow, et en chauffant ensuite le nitrile obtenu avec de l'acide chlorhydrique fumant. L'acide isopyrotartrique fond à 111°,5 et se scinde en acide carbonique et acide butyrique normal, à 170°. Le sel de zinc $C^5H^6O^4Zn+2^1/_2H^2O$ est des plus caractéristiques, il est difficilement soluble et cristallise en tablettes quadratiques. L'éther éthylique bout à 190°-201°. Chauffé à 250°, pendant plusieurs heures, l'éther se dédouble suivant l'équation :

$$C^3H^6\left\{\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}\right. = C^3H^7.CO.OC^2H^5 + C^2H^4O + CO$$

Il se forme aussi de l'acide carbonique et de l'acide butyrique.

L'*acide* β-*isopyrotartrique* ou *diméthylmalonique*, $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!C(COOH)^2$, se forme par une réaction analogue à la précédente, en partant de l'éther bromo-isobutyrique. On le transforme par le cyanure de potassium dans le nitrile correspondant. L'acide fond à 170°, en se décomposant lentement en acides carbonique et isobutyrique.

L'*acide pyrotartrique normal*, $\begin{array}{l} CH^2(COOH) \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2(COOH) \end{array}$, a été obtenu en transformant le bromure de propylène normal en cyanure correspondant, et en traitant ce dernier produit par l'acide chlorhydrique fumant. Cet acide est identique à celui préparé par Dittmar, par la réduction de l'acide glutanique, $C^5H^8O^5$, à l'exception du point d'ébullition. L'acide synthétique bout à 215°, tandis que celui dérivé de l'acide glutanique passe à la distillation à 302°-304°. Ayant eu très-peu de matière, à sa disposition, l'auteur n'a pu en approfondir l'étude. Les deux acides sont fusibles à 97°. M. Reboul en a décrit les sels. L'auteur fait remarquer, relativement à ces isomères, que leur température de fusion s'élève avec le nombre des groupes méthyliques qui entrent dans la constitution de la molécule.

L'*acide méthylsuccinique* de Simpson se sublime à une tempé-

rature de 200° environ, avec séparation d'eau et formation d'un anhydride; les acides éthylmalonique et diméthylmalonique se décomposent dans les mêmes conditions en CO^2, et en acides butyrique et isobutyrique; l'acide pyrotartrique normal seul se sublime sans décomposition, ce qui, selon l'auteur, semble indiquer une certaine dépendance entre la formation d'un anhydride et la position réciproque des groupes carboxyles, aux dépens desquels se forme la molécule d'eau éliminée.

2) *Sur l'acide oxypyrotartrique et l'isomérie des acides pyrocitriques*, par le Même. — L'auteur fait connaître la préparation ainsi que les propriétés de l'acide glutanique ou oxypyrotartrique normal; il en décrit les sels de zinc et de magnésium. Il passe ensuite en revue l'isomérie des autres acides oxypyrotartriques connus et aborde la question de l'isomérie des acides pyrocitriques.

Pour les acides itaconique et citraconique, M. Markownikoff emploie les formules de structure usuelles; l'acide mésaconique, selon lui, ne constitue pas un isomère particulier. Les transformations de cet acide, ainsi que ses propriétés physiques, semblent indiquer que c'est un polymère de l'acide citraconique.

3) M. Linderos annonce avoir obtenu l'acide aconitique de l'extrait aqueux des feuilles de l'*Adonis vernalis*.

4) *Sur la formation du bromure de triméthylène*, par mademoiselle Julie Lermontoff. — L'acide bromhydrique s'unit à l'éther allyliodhydrique (C^3H^5I), en formant deux isomères : le bromure de propylène ordinaire et le bromure de propylène normal, qui constitue le bromure de triméthylène. La formation de ces différents produits est en dépendance directe avec la température. On obtient le bromure de triméthylène, à l'état presque complet de pureté, en faisant agir les substances génératrices à une température de 170°. A une température plus basse, la quantité de ce produit diminue; vers 60° elle est nulle. Ces résultats sont en contradiction avec les observations de M. Kayser.

5) *Sur l'isodibromanthracène*, par F. Muller. — Ce nouvel isomère a été obtenu par la réduction de la dibromanthraquinone (préparée par la méthode de MM. Graebe et Liebermann, à l'aide du tétrabromanthracène), par l'acide iodhydrique, en présence du phosphore rouge à 150°. L'isodibromanthracène cristallise en petits parallélogrammes. Le point de fusion est à 190°.

6) *Sur l'acétone dans l'urine des diabétiques*, par M. W. Mar-

KOWNIKOFF. — Ayant eu l'occasion d'étudier l'urine des diabétiques, l'auteur y a de nouveau constaté la présence de l'acétone et de l'alcool éthylique.

7) *Sur le bromure d'acétylène*, par M. A. SABANEJEFF. — L'auteur a trouvé une méthode précise pour la préparation du dibromure d'acétylène, en traitant une solution alcoolique de tétrabromure d'acétylène par le zinc. La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$C^2H^2Br^4+Zn=C^2H^2Br^2+ZnBr^2.$$

Le bromure d'acétylène pur est un liquide incolore, d'une odeur caractéristique, rappelant celle du chloroforme. Il bout à 106°-109°. Densité = 2,2023 à 22°,7.

8) *Sur l'addition de l'acide bromhydrique à l'acide aconitique*, par M. A. SABANEJEFF. — Ce produit cristallisé se forme par l'action de l'acide bromhydrique sur l'acide aconitique à 100°, dans des tubes scellés à la lampe. L'auteur étudie l'action de l'oxyde d'argent sur ce composé.

M. *Bagoussky* entretient la Société des résultats de ses recherches sur la vitesse des réactions chimiques. Il a choisi pour ses expériences la réaction qui a lieu entre l'acide chlorhydrique et le marbre de Cararre. Une longue série d'expériences a prouvé que la vitesse du dégagement de l'acide carbonique est proportionnée à la concentration de l'acide chlorhydrique. Sous le terme concentration, M. Bagoussky comprend les nombres qui désignent le poids du corps dissous dans l'unité de volume du corps dissolvant. Ces nombres sont représentés par la formule $y=D\frac{p}{100}$ dans laquelle D représente la densité de la solution et p la teneur en centièmes. La vitesse de la réaction, dans ce cas, sera la première dérivée, par rapport au temps, de la fonction qui exprime la quantité du corps nouvellement produit pendant le temps t.

La dépendance observée entre la concentration de la solution et la vitesse du dégagement de l'acide carbonique peut être exprimée par les équations suivantes :

$$d(CO^2)=Kydt \quad CO^2=-\frac{44}{73}y_0\left(\frac{\frac{73}{44}kt}{1-e}\right)$$

dans lesquelles CO^2 indique la quantité d'acide carbonique dégagé dans le temps t, la concentration première de l'acide étant $= y_0$,

k est le coefficient de proportionalité, qui d'après les expériences de M. Bagoussky est égal à $0,0044 \pm 0,003$.

M. P. *Alexeeff* fait connaître les résultats de ses nouvelles expériences sur la solution réciproque des liquides.

La solubilité des alcools amylique et butylique dans l'eau diminue à mesure que la température augmente. M. Alexeeff présume dans ce cas, et dans d'autres analogues, la formation d'hydrates instables. Pour les cas où la solubilité augmente avec la température, il faut présumer que les hydrates sont stables, oú bien qu'il ne s'en forme pas du tout. L'auteur remarque que les liquides dont la solubilité dans l'eau diminue avec la température, dissolvent pourtant une plus grande quantité d'eau à une température comparativement élevée qu'à la température ordinaire, d'où l'on peut tirer la conclusion, ou bien que ces solutions ne renferment point d'hydrates ou que les hydrates formés sont stables, en présence d'un excédent de ces liquides. L'auteur penche pour la première explication.

M. Beilstein fait une communication au nom de M. Vilegínsky sur les propriétés de la bétuline.

La bétuline est un corps cristallisé, obtenu en épuisant par le chloroforme l'extrait alcoolique de l'écorce de bouleau. Elle est fusible à 247°. La formule est $C^{20}H^{34}O$. La distillation sèche donne une série de produits de la formule $C^{10}H^{16}$.

M. Beilstein annonce que M. Tawildaroff, en distillant le butyrate de calcium très-pur, a obtenu, comme produit unique, de la butyrone. L'action du perchlorure de phosphore sur la butyrone donne naissance à deux produits: $C^7H^{14}Cl^2$, qui bout à 181° et $C^7H^{14}Cl$, qui bout à 141°.

M. Menchoutkine communique un travail de M. O. Cech sur le trichloral cyanhydrique $HCN\ (C^2HCl^3O)^3$, préparé par ce dernier en traitant le chloral par le cyanure de potassium. C'est une substance, dont le point de fusion est situé à 128° et qui distille en se décomposant en chloral, chloralide et ammoniaque.

M. Boutlerow fait connaître à la Société les résultats de ses remarquables recherches sur la condensation de l'isobutylène. Un mémoire détaillé sur cet intéressant sujet, vient de paraître dans les *Bulletins de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg* (VIIe série, t. XXIII, n° 4), aussi me bornerai-je ici à un court exposé des principaux résultats obtenus dans ces recherches.

L'isodibutylène, préparé par l'action de l'acide sulfurique dilué sur le triméthylcarbinol est un liquide incolore, dont le point d'ébullition est situé à 102°-104°. D'après son caractère chimique général, cette substance doit être considérée comme un hydrocarbure de la série éthylénique. Elle forme en effet avec le brome, ainsi qu'avec les acides chlorhydrique et iodhydrique des produits d'addition directe. L'action de l'oxyde d'argent humide sur l'iodure ainsi obtenu donne lieu à la formation d'un nouvel alcool octylique, l'*isodibutol*, doué d'une odeur caractéristique de camphre et de moisi, et qui bout à 146,5°-147,5°.

L'oxydation de l'isodibutylène, ainsi que de l'isodibutol, effectuée par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique dilué, a donné dans les deux cas, comme produits principaux, de l'acétone et de l'acide triméthylacétique. Cet hydrocarbure peut donc être représenté par la formule rationnelle

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=\underset{H}{C}-C\!\!\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ -CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

Il représente l'isobutylène, dont un atome d'hydrogène, appartenant au groupe méthylénique, est remplacé par le butyle tertiaire. Envisagé sous ce point de vue, l'isodibutylène n'est qu'une variété isomérique de l'octylène. Le mécanisme de sa formation peut être envisagé selon l'auteur, comme s'accomplissant en deux phases : la première c'est la formation de l'isobutylène par déshydratation d'une molécule de triméthylcarbinol ; la seconde est une nouvelle déshydratation, s'effectuant en même temps au dépens d'une molécule d'isobutylène et d'une seconde molécule de triméthylcarbinol.

M. P. Latschinoff fait connaître, au nom de M. N. Sokolowsky, l'action du brome sur l'acétone.

L'acétone monobromée se forme par l'action du brome sur l'acétone, étendue de dix fois son volume d'eau. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur pénétrante, dont la densité est de 1,99, et qui ne peut être distillé sans décomposition. Il se combine avec le bisulfate de sodium en formant un corps cristallin de la formule $C^3H^5BrO+NaHSO^3$. L'action de l'eau pure, ainsi que celle de l'eau ammoniacale sur l'acétone monobromée engendrent des produits dont la nature n'a pu être précisée. Le gaz ammoniac sec fournit un produit direct d'addition, cristallisable en fines

aiguilles et représenté par la formule $C^3H^5BrO+AzH^3$. Il est remarquable que l'acétone pure n'est point susceptible d'une réaction analogue.

L'*acétone bibromée* se forme dans les mêmes conditions que l'acétone monobromée, à cette seule différence près que la quantité de brome employée doit être prise double. Ses propriétés sont analogues à celles de l'acétone monobromée, mais l'odeur en est moins pénétrante. Sa densité est égale à 2,5.

L'acétone, étant refroidie par de la glace, est susceptible en outre de fixer deux atomes de brome, sans dégagement d'acide bromhydrique, mais la substance formée est très-peu stable et se décompose avec explosion à la température ordinaire, en acétone monobromée et acide bromhydrique.

MM. *Beilstein et Kourbatoff* ont reconnu que la chloruration de la métachloraniline engendre l'orthodichloraniline (point de fusion 71°,5) et la paradichloraniline (point de fusion 50°). La chloruration menée plus loin produit deux anilines trichlorées :

L'une (fusible à 95°) est identique à celle que l'on obtient par la réduction de $C^6H^2Cl^3AzO^2$ (point de fusion 58°) ; l'autre est fusible vers 67°5. Le dérivé acétylique de cette dernière aniline trichlorée a pour point de fusion 120°-122° ; elle conduit à la trichlo-benzine fusible à 53°-54° et bouillant à 218°-219°. Le dérivé nitré de cette dernière, fusible à 55°-56°, forme par l'action de l'ammoniaque le dérive $C^6H^2Cl^2(AzO^2)(AzH^2)$ (p. de f. 162°-163°) donnant à son tour l'orthodichloronitrobenzine fusible à 43°.

Le chloroplatinate du dérivé diazoïque de la trichloraniline fusible à 67,5° et que l'on obtient aussi par la réduction de la nitrotrichlorobenzine dont il est question plus haut, étant chauffé à sec donne lieu à la formation de tétrachlorobenzine fusible à 45° et bouillant à 254°.

La tétrachloraniline, obtenue par la tétrachlorbenzine nitrée est fusible à 118°.

M. A. Borodine annonce, au nom de M. Schalfeeff, que les recherches de ce dernier sur l'acide cérotique, extrait de différentes espèces de cire d'abeilles, ont confirmé les résultats de ses travaux précédents sur le même sujet et prouvent que la substance connue sous le nom d'acide cérotique, n'est point un composé chimique déterminé, mais constitue un mélange de différents acides.

M. S. Kowalevsky fait un court exposé d'une étude entreprise

dans le but d'établir la quantité de travail mécanique, correspondant aux différentes réactions chimiques. La méthode employée par lui est fondée sur la quantité de chaleur dégagée dans l'électrolyse.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques dérivés métalliques de l'hydroxylurée et sur des sels doubles d'autres acides hydroxamiques; par **M. N.-D.-C. HODGES** (1).

Sels alcalins de l'hydroxylurée. — Les solutions de potasse et de soude dans l'alcool absolu donnent, avec une solution alcoolique d'hydroxylurée, des précipités incolores, dont la dessiccation n'a pas été possible. Une fois seulement, le précipité potassique était cristallin et a pu être lavé par décantation avec de l'alcool absolu et avec de l'éther, puis desséché dans un courant d'air sec. Il renfermait 17,94 % de potassium. La formule

$$Az^2CH^3KO^2 + Az^2CH^4O^2$$

en exige 20,56

Sel plombique double d'hydroxylurée et d'acide acétique.

$$2\left[Pb < \begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ Az^2CH^3O^2 \end{matrix}\right] + Az^2CH^4O^2.$$

L'addition d'acétate de plomb à la solution aqueuse du précipité sodique ci-dessus y produit un précipité qui se dissout dans un excès d'acétate. Cette solution abandonne peu à peu de petits cristaux présentant la composition indiquée.

L'acétate de *cuivre* produit dans la solution aqueuse du sel potassique un précipité vert-olive foncé, dont la composition répond sensiblement à la formule

$$4Az^2CH^2CuO^2 + C^2H^4O^2.$$

(1) *Liebig's Annalen*, t. CLXXXII, p. 214.

Acéto-anishydroxamate de plomb $Pb<^{C^2H^3O^2}_{Az(C^8H^7O^2)HO}$. — Précipité dense et blanc obtenu par l'addition d'anishydroxamate acide de potassium à une solution concentrée d'acétate de plomb. Ce précipité est soluble dans un excès d'acétate et cette solution fournit, par le repos, des aiguilles incolores et brillantes (obtenues une seule fois) présentant la même composition. Ce sel paraît fournir de *l'amidoanisol* par sa distillation sèche.

Acétobenzhydroxamate de plomb :

$$Pb<^{C^2H^3O^2}_{Az(C^7H^5O)HO}+Pb<^{Az(C^7H^5O)HO}_{Az(C^7H^5O)HO}.$$

Précipité volumineux blanc, obtenu comme le sel précédent.

Sur les éthers de l'acide hydroxamique et sur l'éthyl- et la méthylhydroxylamine; par **MM. W. LOSSEN et Jos. ZANNI** (1)

Acide éthylbenzhydroxamique. — M. Eiseler n'a obtenu ce corps qu'à l'état sirupeux (t. XXIV, p. 193). Cependant on peut l'obtenir cristallisé en additionnant sa solution éthérée de benzine. Il s'obtient alors en tables ou en prismes limpides et brillants. fusibles à 53°,5-54°,5.

Ethylbenzhydroxamate d'éthyle (*benzoyle-diéthylhydroxylamine*) $Az(C^7H^5O)(C^2H^5)^2O$. — On ajoute de l'iodure d'éthyle à une solution d'acide éthylbenzhydroxamique dans la potasse alcoolique, dans les proportions indiquées par l'équation :

$$Az(C^7H^5O)K(C^2H^5)O+C^2H^5I=Az(C^7H^5O)(C^2H^5)^2O+KI.$$

La réaction s'effectue lentement à froid ; quand elle est terminée, on ajoute de l'eau, un peu de potasse, puis de l'éther qui dissout le produit par l'agitation. L'éther éthylbenzhydroxamique reste, après évaporation de l'éther, sous la forme d'un liquide jaunâtre, très-réfringent, doué d'une odeur agréable et ne se concrétant pas à — 15°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide chlorhydrique le dédouble en chlorhydrate d'éthylhydroxylamine et benzoate d'éthyle.

Chlorhydrate d'éthylhydroxylamine $Az(C^2H^5)H^2O.HCl$. — Masse cristalline déliquescente, soluble dans l'alcool absolu et

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 220.

précipitable par l'éther en lamelles nacrées. Le *chloroplatinate*, soluble dans l'alcool, se précipite par l'addition d'éther ; il forme une poudre cristalline, ou des cristaux prismatiques s'il se dépose lentement.

Ethylbenzhydroxamate de méthyle $Az(C^7H^5O)(CH^3)(C^2H^5)O$.— Il ressemble à l'éther éthylique et s'obtient d'une manière analogue. L'acide chlorhydrique le dédouble en méthylhydroxylamine et benzoate d'éthyle.

Le *chlorhydrate de méthylhydroxylamine* $Az(CH^3)H^2O.HCl$ est moins déliquescent que celui d'éthylhydroxylamine.

Il cristallise par le refroidissement de sa solution alcoolique, ou par l'évaporation de sa solution aqueuse, en prismes aplatis. Le *chloroplatinate* est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; il cristallise en aiguilles oranges, en prismes aplatis ou en tables.

L'éthylbenzhydroxamate de méthyle est isomérique avec le méthylbenzhydroxamate d'éthyle, comme le montrent les expériences ci-dessous.

L'*acide méthylbenzhydroxamique* $Az(C^7H^5O)H(CH^3)O$ se prépare comme l'acide éthylé, en partant du dibenzhydroxamate de méthyle; il a déjà été signalé par M. Eiseler. Il est plus difficile à obtenir cristallisé que l'acide éthylé, ce qui tient à la difficulté d'obtenir le dibenzhydroxamate de méthyle pur. Cependant, par une exposition prolongée sur l'acide sulfurique, l'acide méthylbenzhydroxamique se prend en une masse feuilletée qu'on fait cristalliser dans l'alcool ou dans un mélange de benzine et d'éther. On obtient alors des tables rectangulaires, souvent tronquées sur les sommets, limpides et brillantes. A la longue, ces cristaux deviennent opaques, sans qu'ils changent de poids. Ils fondent à 64-65°.

Méthylbenzhydroxamate d'éthyle $Az(C^7H^5O)(C^2H^5)(CH^3)O$.-On le prépare comme l'éthylbenzhydroxamate d'éthyle ou de méthyle. Il constitue un liquide assez fluide, d'une odeur aromatique agréable, qu'on n'a pas pu solidifier.

L'acide chlorhydrique le dédouble en *éthylhydroxylamine* et *benzoate de méthyle*, tandis que son isomère, l'éthylbenzhydroxamate de méthyle fournit de la méthylbenzhydroxylamine et du benzoate d'éthyle.

Dérivés du glycocolle; par M. C. KRAUT (1).

Dans un travail antérieur (2), l'auteur a montré que l'action de l'iodure d'éthyle sur la glycocolle, à 120°, fournit l'iodhydrate de l'éther glycocollique $I.H^3Az.CH^2.CO^2C^2H^5$, que le chlorure d'argent transforme dans le chlorhydrate correspondant (les cristaux de ce sel fondent à 137°). L'action de l'iodure de méthyle, en présence de l'alcool, donne un produit de même composition, que M. de Schilling a envisagé comme un dérivé diméthylé et que l'auteur a reconnu être identique avec l'iodhydrate précédent. La production de ce dernier résulte de l'action de l'iodure de méthyle sur l'alcool, action qui donne naissance à de l'iodure d'éthyle.

L'iodure d'éthyle agit sur le glycocollate d'argent en régénérant les deux tiers du glycocolle et en transformant le reste en iodéthylate de diéthylglycocollate d'éthyle, si l'iodure d'éthyle est en excès :

$$3H^2Az.CH^2.CO^2Ag+4C^2H^5I=I.(C^2H^5)^3Az.CH^2.CO^2C^2H^5 +2H^2Az.CH^2.CO^2H+3AgI.$$

Le produit de la réaction, qui s'accomplit à froid dans l'espace de quelques jours, étant repris par l'alcool, lui cède la majeure partie de l'iodéthylate; la partie expulsée par l'alcool est reprise par l'eau, qui dissout le glycocolle et laisse l'iodure d'argent, retenant encore de l'iodéthylate. Celui-ci se dissout par l'ébullition avec de la baryte en se saponifiant; la solution, agitée avec du chlorure d'argent, filtrée et traitée par le chlorure de platine, fournit le *chloroplatinate de triéthylglycocolle*

$$(Cl(C^2H^5)^3AzCH^2.COOH)^2PtCl^4,$$

cristallisable en prismes clinorhombiques offrant les faces *m*, *p*, h^1, $b^{1/2}$; angle du prisme = 59°20'; angle *p m* = 128°38'. Ces cristaux renferment $2H^2O$, qu'ils perdent à 100°.

Si l'on fait agir l'iodure d'éthyle, non en excès, sur le glycocollate d'argent (28 grammes d'iodure pour 50 grammes de glycocollate) on obtient le *diéthylglycocollate d'éthyle*

$$(C^2H^5)^2Az.CH^2.CO^2C^2H^5.$$

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 172.
(2) *Idem*, t. CLXXVII, p. 267.

On chauffe le mélange au bain-marie dans une cornue ; l'éther distille lentement. C'est un liquide incolore, à réaction alcaline de 0,919 de densité à 15°, bouillant à 177° (corrigé). Densité de vapeur observée = 77,8 ; densité théorique = 79°5. Il donne un chloroplatinate précipitable par l'éther de sa solution alcoolique et cristallisant lentement en prismes clinorhombiques courts.

L'iodure de méthyle agit sur le glycocollate d'argent en donnant de l'*oxynévrine* avec d'autres produits.

Dédoublement de l'acide uroxanique ; par M. L. MEDICUS (1).

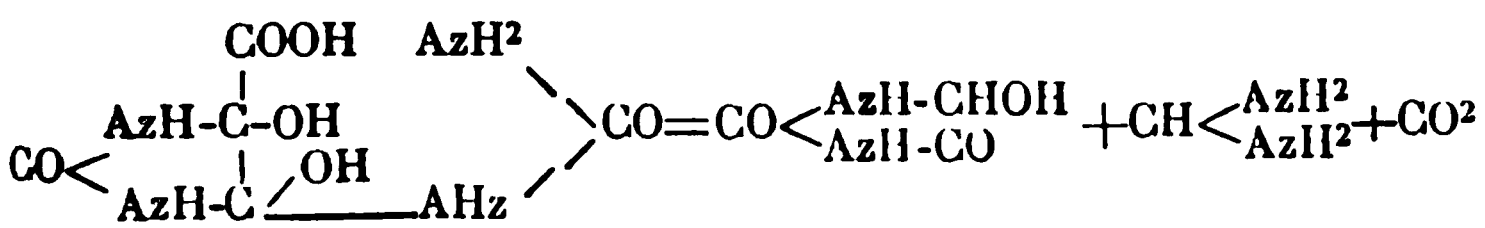
Strecker (t. XIV, p. 442) a déjà attiré l'attention sur l'altérabilité de l'acide uroxanique par l'eau. M. E. Mulder pense qu'il se produit ainsi de l'acide allantoïque (t. XXV, p. 561). L'auteur a repris cette question.

Lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse d'acide uroxanique, il se dégage de l'acide carbonique, mais pas d'ammoniaque ; par la concentration, il reste un sirop acide incristallisable. Ce résidu fut redissous dans l'eau et neutralisé par du carbonate de baryte. L'addition d'alcool à la solution en précipite un sel de baryte en flocons volumineux ; l'eau-mère renferme de l'urée. L'analyse du sel de baryum conduit à la formule $(C^3H^2Az^3O^3)^2Ba$, qui représente la *glyoxylurée barytique*. Ce sel est soluble dans l'eau et incristallisable.

Le dédoublement de l'acide uroxanique produit donc de l'acide carbonique, de l'urée et de la glyoxylurée.

$$C^5H^8Az^4O^6 = C^3H^4Az^2O^2 + COAz^2H^4 + CO^2.$$

En prenant les formules de structure admises par l'auteur, cette équation devient



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, *p*. 1162.

Sur un homologue de la caféine; par **M. Léon. PHILIPS** (1).

Strecker a montré que l'action de l'iodure de méthyle sur la théobromine argentique produit de la caféine. Dans l'espoir d'obtenir un homologue supérieur de cette base, l'auteur a traité de même la théobromine argentique par l'iodure d'éthyle. Le produit de la réaction, effectuée à 100°, fut épuisé par l'alcool et la solution alcoolique fut amenée à cristallisation. On obtint ainsi des cristaux prismatiques peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante.

Ce corps est l'*éthylthéobromine* $C^7H^7(C^2H^5)Az^4O^2$. — Il donne, comme la théobromine, nn dérivé argentique, qui a pour composition $C^7H^6Ag(C^2H^5)Az^4O^2$.

L'éthylthéobromine est une base faible : elle se dissout dans les acides et en est précipitée par l'ammoniaque. Elle forme un chlorhydrate et un azotate cristallisables. Elle fond au delà de 270° et se sublime sans altération. Elle donne avec l'eau de chlore la même coloration que la caféine.

Sur le cyanocyanate de chloral et ses dérivés; par **M. C.-O. CECH** (2).

Ce composé, dont l'auteur a indiqué la formation dans un travail antérieur (t. XXV, p. 264), se comporte dans toutes ses réactions comme une combinaison de chloral, d'acide cyanhydrique et d'acide cyanique. Il est très-peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le dissout en le décomposant, avec formation d'acide formique aux dépens de l'acide cyanhydrique. Il se dissout à chaud dans les acides étendus et s'en dépose en fines aiguilles par le refroidissement. Chauffé seul, il se sublime en partie vers 100°, à 120°, il se décompose en charbonnant.

L'aniline agit sur le cyanocyanate de chloral en produisant la chloralanilide, ce qui montre que le chloral existe comme tel dans la combinaison.

L'action de HCl concentré sur le cyanhydrate de chloral a four-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1308.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1253.

ni à MM. Bischoff et Pinner (t. XVII, p. 314) de l'acide trichlorolactique; le cyanocyanate de chloral conduit au même résultat, par suite de la décomposition du groupe cyanique en CO^2 et sel ammoniac.

L'action d'un mélange de cyanure et de cyanate de potassium sur le chloral donne naissance, outre le cyanocyanate de chloral, à un autre corps qui y est mélangé en petites aiguilles jaunes insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'eau bouillante. Ce corps se forme toujours lorsqu'on met le cyanocyanate de chloral en suspension dans une solution de cyanure de potassium. Il brunit à 200° sans fondre. Sa composition est exprimée par la formule $C^4H^2Cl^2Az^2O^2$, qui diffère de celle du cyanocyanate de chloral par HCl en moins. Sa formation s'explique par l'équation

$$C^4H^3Cl^3Az^2O^2+CAzK=C^4H^2Cl^2Az^2O^2+KCl+CAzH.$$

L'acide chlorhydrique étendu transforme ce corps en lamelles nacrées et en sel ammoniac qui reste en solution. Ces lamelles sont solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther et cristallisent de ces dissolvants en aiguilles mamelonnées jaunes. Elles fondent à 154° et se subliment en partie sans altération. Elles ont pour composition $C^4H^3Cl^2AzO^4$ et se forment d'après l'équation

$$C^4H^2Cl^2Az^2O^2+HCl+2H^2O=C^4H^3Cl^2AzO^4+AzH^4Cl,$$

Action du sulfhydrate de potassium sur l'hydrate de chloral; par M. A. MICHAEL (1).

Si l'on traite l'hydrate de chloral, dissous dans 3 à 4 fois son poids d'eau, par du sulfhydrate potassique récemment préparé, en quantité insuffisante pour le décomposer complétement, il se produit un dépôt de soufre et la liqueur filtrée laisse déposer à la longue un composé cristallin qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Ce corps a pour composition $C^4H^7Cl^3SO^2$; il cristallise en rhomboèdres transparents et incolores, fusibles à 96-97°, solubles dans l'alcool; l'eau le décompose, ainsi qu'un excès de sulfhydrate potassique. L'auteur représente sa constitution par la formule

$$\left.\begin{matrix}CCl^3\text{-}CH.OH\\CH^2\text{-}CH.OH\end{matrix}\right\rangle S.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1267

Combinaison du chloral avec le chlorure d'acétyle; par M. J. CURIE et A. MILLET (1).

Cette combinaison, qui s'effectue à 100°, en tubes scellés, est un liquide plus dense que l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable, insoluble dans l'eau. Elle bout sans décomposition à 186-188°. Sa composition est représentée par la formule $C^2Cl^3HO.C^2H^3OCl$.

Chauffé à 200° avec de l'eau, ce corps n'est pas sensiblement altéré. La potasse pulvérisée l'attaque avec violence, en produisant du chloroforme, de l'acétate et du chlorure de potassium.

Distillé avec de l'acide sulfurique, il donne du chloral. Distillé sur de l'acétate de sodium fondu, il donne du chlorure de sodium et du chloral.

L'hydrogène naissant (zinc et acide acétique) lui enlève 2 atomes de chlore et donne naissance à un composé insoluble dans l'eau, bouillant sans décomposition à 146-148°.

Son analyse a conduit à la formule $C^2H^3ClO.C^2H^3ClO$.

Ce nouveau composé est isomérique avec l'acétate d'éthyle bichloré, qui bout à 125°; avec le bichloracétate d'éthyle, qui bout à 156°. Il peut être envisagé comme une combinaison d'aldéhyde monochlorée et de chlorure d'acétyle. Les réactions sont analogues à celles de la combinaison du chloral; la molécule aldéhydique tend toujours à être mise en liberté.

Ces deux combinaisons sont analogues à la combinaison d'aldéhyde et de chlorure d'acétyle décrite par MM. Wurtz et Simpson.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur l'action ciselante produite sur différents métaux par les acides; par MM. TRÈVE et DURASSIER (2).

Les figures occasionnées à la surface des métaux, par l'action des acides, sont regardées généralement comme liées à la struc-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 745.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 744.

ture intérieure du métal. Les expériences des auteurs tendent plutôt à montrer qu'elles sont en relation avec l'action extérieure exercée par les bulles de gaz qui se dégagent à la surface pendant la réaction.

Un aimant en fer à cheval a été plongé, par le talon, jusqu'à moitié de la hauteur, sous une inclinaison de 45°, dans un bain d'acide sulfurique étendu, dans le but d'étudier la diminution de la force coercitive. Le sixième jour, afin d'accentuer l'attaque, on a ajouté de l'acide azotique dans le bain et lorsqu'ensuite on a retiré l'aimant on en a trouvé la surface *ciselée* de la façon la plus fine et la plus curieuse. Au talon, les stries sont perpendiculaires à l'axe de la figure et prennent la forme d'hélices en remontant les branches de l'aimant. Quand le fer à cheval est disposé à plat et tout à fait immergé, toutes les lignes sont normales à l'axe de la figure.

Les mêmes phénomènes se reproduisent avec le fer doux, le zinc et le cuivre.

Les stries indiquent la direction suivie par les bulles de gaz se dégageant à la surface du métal.

Si le bain ne contient pas d'acide azotique, l'attaque se fait longitudinalement, suivant les fibres du métal, quelle que soit la position de celui-ci dans le bain.

Sur les applications industrielles du phosphure de cuivre et du bronze phosphoré; par MM. H. DE RUOLZ-MONTCHANEL et DE FONTENAY (1).

Après avoir rappelé leurs droits de priorité sur le bronze phosphoré, les auteurs font connaître un phosphure de cuivre contenant 9 $^0/_0$ de phosphore. Densité = 7,764. Ce phosphure est cassant, d'un gris d'acier et susceptible d'un beau poli. Il offre une cassure à grains fins. Il est plus dur que le bronze ordinaire des coussinets.

Il peut être fondu sans altération dans un creuset brasqué et peut être coulé sans soufflures.

Les auteurs mettent sous les yeux de l'Académie deux cloches de même dimension : la première, en phosphure de cuivre ; la seconde, en bronze ordinaire. La première présente des qualités

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 783.

d'acuité, d'intensité et de timbre bien supérieures à celles de la seconde.

La composition du phosphure est homogène dans toute sa masse, ce qui n'est pas toujours le cas pour le métal de cloche.

Si l'on abaisse la dose de phosphore à quelques millièmes, on arrive à couler en sable le cuivre rouge, sans modifier ses propriétés, ce qu'on n'avait jamais obtenu jusqu'ici.

Les auteurs terminent en appelant l'attention sur l'introduction du phosphore dans le bronze ordinaire. Le bronze, additionné de 3 millièmes de phosphore est plus dur que le bronze ordinaire et n'est pas modifié par des fusions successives. La compagnie d'Orléans en a adopté exclusivement l'emploi pour les coussinets, tiroirs, etc.

Recherches sur la production des dépôts électrochimiques d'aluminium, de magnésium, de cadmium, de bismuth, d'antimoine et de palladium ; par **M. Arm. BERTRAND** (1).

La plupart de ces dépôts ont été obtenus par l'électrolyse des solutions des chlorures doubles ammoniacaux :

Aluminium. — Une lame de cuivre, formant le pôle négatif, blanchit peu à peu et se recouvre de grumeaux métalliques qu'on peut enlever par le brunissoir. Le dépôt d'aluminium est assez épais et brillant.

Magnésium. — Le dépôt s'effectue très-rapidement et forme une couche adhérente et homogène. La pile doit être puissante.

Cadmium. — Dépôt d'un gris de zinc, peu adhérent. Mais il est très-cohérent, blanc et susceptible d'un beau poli lorsqu'on emploie une solution de bromure de cadmium ou de sulfate de cadmium, acidulée par l'acide sulfurique. Avec l'iodure de cadmium, le dépôt est spongieux.

Le zinc précipite le cadmium de ses solutions en barbes amoncelées. Mais on obtient une belle cristallisation de cadmium métallique, lorsqu'on électrolyse une solution acide de bromure de cadmium, avec un fil de fer galvanisé comme pôle négatif, et une tige de cuivre comme pôle positif.

Bismuth. — On opère à froid, sur une solution renfermant 25 à 30 grammes de chlorure double de bismuth et d'ammonium par

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 854

litre. A 100°, il n'y aurait pas de dépôt. L'intensité du courant possède une grande influence. Avec une pile de Daniell, le dépôt est long à se former. Avec un élément Bunsen, le bismuth se précipite immédiatement sur le cuivre ou le laiton, en partie sous la forme d'une couche brillante et adhérente, en partie à l'état de boue, facile à éliminer. L'aspect du dépôt de bismuth tient le milieu entre celui de l'antimoine et celui du vieil argent. Il pourrait être employé dans l'ornementation.

Antimoniage à froid. — Le dépôt d'antimoine s'effectue facilement à froid, lorsqu'on emploie une solution de chlorure double d'antimoine et d'ammonium. Il n'est jamais explosible comme celui que produit l'électrolyse du chlorure d'antimoine avec du cuivre au pôle négatif et de l'antimoine au pôle positif.

Palladium. — C'est le métal dont le dépôt s'effectue le plus facilement, soit au trempé, soit par électrolyse, pourvu que le bain soit tout à fait neutre.

Sur la préparation industrielle de la nitroglycérine; par MM. H. BOUTMY et L. FAUCHER (1).

Les procédés actuels de préparation de la nitroglycérine reposent tous sur l'emploi de mélanges d'acide sulfurique et d'acide nitrique, que l'on fait agir lentement sur la glycérine. L'addition brusque d'une grande quantité d'eau met fin à la réaction et la nitroglycérine se sépare. Mais cette phase de l'opération a lieu avec un dégagement considérable de chaleur, qui détruit une partie de la nitroglycérine : de là, un plus faible rendement et des chances d'accidents.

Pour remédier à ce grave inconvénient, les auteurs préparent d'abord de l'acide sulfoglycérique, en traitant à 30° la glycérine par trois fois son poids d'acide sulfurique à 66° Baumé. D'un autre côté, ils préparent un mélange d'acide sulfurique à 66° Baumé, et d'acide nitrique à 48° Baumé Quand ces deux produits, qui se forment avec un grand dégagement de chaleur, sont refroidis, on les mélange de manière à réaliser les proportions suivantes :

Glycérine.....	100
Acide nitrique.....	280
Acide sulfurique.....	600

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 786. (Pli cacheté déposé le 6 août 1872.

L'élévation de température produite par ce mélange n'est que de 10 à 15°, et la réaction n'est terminée qu'au bout de 24 heures. La nitroglycérine forme alors une couche assez distincte au-dessus des acides, dont elle peut être séparée par décantation et lavée avec facilité.

Sur les limites entre lesquelles peut se produire l'explosion du grisou et sur de nouvelles propriétés du palladium; par MM. J.-J. COQUILLION (1).

Les expériences de l'auteur montrent que les explosions du grisou peuvent se produire dans des limites beaucoup plus étendues qu'on ne le croit généralement. Ainsi, pour 1 volume de grisou, la quantité d'air peut varier de 6 à 16 volumes, bien qu'à ces deux limites le danger ne paraisse pas sérieux.

Le palladium rougi ne détermine pas l'explosion d'un mélange d'air et de grisou; il y a seulement diminution de volume du mélange gazeux. Même lorsqu'on porte un fil de palladium au rouge blanc dans un mélange de 1 volume d'hydrogène protocarboné avec 2 volumes d'oxygène, aucune détonation ne se produit; cependant ce mélange s'emflamme avec une forte explosion à l'approche d'une bougie.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 709.

ERRATUM.

Tome XXVII, p. 203. « Dans la note sur l'analyse par les liqueurs titrées d'un mélange de sulfates alcalins et de sulfates alcalino-terreux par MM. Ferd. JEAN et H. PELLET, les mots « et alcalino-terreux » doivent être supprimés dans la première phrase.

Clichy.—Imprimerie PAUL DUPONT, rue du Bac-d'Asnières (179, 4-7).
Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 2 AVRIL 1877.

Présidence de M. Fordos.

MM. KIENLEN (Paul), à la station agronomique d'Auxerre, et PÉTERS (Émile), rue du Pont-d'Isle, n° 46, à Liége (Belgique), sont nommés membres non résidants.

La Société reçoit les publications suivantes :

Recherches dans la série succinique, par M. Edme BOURGOIN ;

Bulletin de la Société industrielle de Rouen, 5e année, n° 1, janvier et février 1877 ;

Le *Vinicole*, journal hebdomadaire, par M. GARCIN, à Narbonne, nos des mois de février et de mars 1877 ;

Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg, t. XXIII, feuilles 12-25, n° 2 ;

Investigacion del aceite de semillas de algodonero en las de olivas, par D. Santiago BONILLA MIRAT ;

Einführung in das Studium der Chemie, nach Vorlesungen gehalten am naturwissenschaftlichen Institut in *Florenz*, von prof. H. SCHIFF (envoi de l'éditeur, M. Grieben, à Berlin) ;

Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes, von P. GROTH, t. Ier, 2e livraison.

M. TERRIEL expose ses recherches sur la présence de certains métaux qui accompagnent le fer et sur la manière de les séparer et de les caractériser.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Sur la réduction du noir d'aniline et sur son changement en colorant rose; par M. Frédéric GOPPELSRŒDER.

Depuis mes communications sur mes études électrochimiques des dérivés de la benzine, j'ai continué mon travail et voué entre autres de nouveau mon attention aux métamorphoses du noir d'aniline, que j'ai préparé par voie électrolytique, et qui, comme le noir d'aniline en général, préparé de différentes manières, offre un intérêt tout spécial, non-seulement au point de vue pratique, mais aussi au point de vue théorique. L'intérêt pour ce corps s'accroît d'autant plus que l'on approfondit l'étude de ses métamorphoses.

Déjà dans mes précédents travaux, j'ai parlé de la manière dont se comporte le noir électrolytique quand on le chauffe, soit seul, soit avec la chaux sodée ou bien avec l'aniline, la méthyldiphénylamine, la pseudotoluidine, la méthylaniline, la nitrobenzine, l'alcool, l'iodure éthylique. J'ai continué cette étude, qui mène à des résultats intéressants; mais, pour le moment, je me contente de faire connaître d'autres métamorphoses du noir d'aniline.

I. — La base du noir d'aniline électrolytique, obtenue en traitant le noir formé au pôle positif, après purification, par l'eau et l'alcool bouillants, se dissout, comme je l'ai déjà décrit, dans l'acide sulfurique fumant. En remuant bien, il se dégage de la chaleur. La première action une fois passée, le mélange fut chauffé au bain-marie. D'après la quantité d'acide et l'énergie de l'action, la solution devient bleu violet ou vert foncé. Le traitement doit durer jusqu'à ce que le liquide soit complétement homogène, puis la solution est versée dans de l'eau. Si l'action de l'acide sulfurique fumant a été suffisante, il doit se former dans l'eau un précipité vert pur, tandis que le liquide est incolore ou d'une légère teinte rouge violacé. Le précipité vert est lavé à l'eau jusqu'à ce que celle-ci n'ait plus une réaction acide. Si l'on continue à traiter le précipité vert par l'eau, il s'y dissout avec une coloration verte; cette solution est encore facilitée si l'eau est chaude. Cette solution verte ne teint ni le coton mordancé, ni le

coton non mordancé, mais la laine. Elle se colore en bleu par l'addition d'ammoniaque et devient bleu violet si l'on élève la température. La solution verte ne cède rien à l'éther, non plus que la solution bleue. Les alcalis fixes, potasse et soude caustiques, la font passer au bleu puis au violet, si l'on chauffe ; l'acide chlorhydrique lui rend sa coloration verte. Aucune de ces solutions ne cède son colorant à l'éther ou au chloroforme. La solution verte est décolorée par l'hydrosulfite, ainsi que par la poudre de zinc et par le zinc avec addition d'acide. Par l'acide nitrique fumant, le liquide décoloré devient de nouveau vert. Avec l'amalgame de sodium le liquide devient bleu violacé, puis il est très-lentement décoloré. Avec le sulfate ferreux, même à chaud, il n'y a pas réduction. L'acide sulfureux n'agit pas, non plus que l'hyposulfite de sodium additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique étendu; mais par l'addition d'hydrosulfite de zinc ou de calcium, la solution passe tout de suite au jaune.

Par le chlorure de soude à froid, la solution devient rouge violet sale, puis de plus en plus rougeâtre; en chauffant, elle devient orange, par addition d'acide sulfureux, jaune. Chauffée avec la solution de bichromate, elle reste verte ; mais elle est décolorée par le permanganate additionné d'acide sulfurique. L'eau de chlore rend d'abord le vert plus intense, puis bleu violet, bleu, violet et enfin rouge vineux; par l'ammoniaque, le liquide redevient brun. Par le ferricyanure de potassium et la lessive sodique à chaud, il y a coloration brune du liquide vert. La solution verte donne avec le sulfate de cuivre un précipité vert; ce précipité lavé a été mis en suspension dans l'eau, puis traité par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré du sulfure de cuivre était brun très-clair, presque incolore, et devenait vert, puis violet par l'eau de chlore. La solution verte, sursaturée par l'eau de baryte, donne un précipité violet, qui devient peu à peu vert à l'air, pendant que le liquide filtré reste violet clair. La solution verte, traitée par l'hydrogène sulfuré, reste verte et devient violette par l'eau de chlore. Avec l'acétate de plomb elle donne un précipité vert, avec le tétrachlorure d'étain aussi un précipité vert foncé, qui par l'eau de chlore devient d'abord bleu, puis violet et se dissout enfin en bleu violet dans la lessive sodique. Le bichlorure d'étain donne aussi un précipité vert, qui se dissout en jaune verdâtre dans la lessive sodique chaude. La solution verte donne avec le bichromate de potassium à chaud un précipité noir. Elle devient bleu violet par l'hypo-

chlorite de potassium, puis rouge violet. Ce liquide rouge violet redevient vert par l'acide sulfureux et repasse au violet par le chlorure de potasse. Par un excès de chlorure de potasse, la solution devient rouge jaune; en chauffant, jaune; elle ne redevient plus verte par l'acide sulfureux; mais elle passe au bleu violet par l'hyposulfite de sodium et enfin au brunâtre, mais alors elle reprend sa couleur violette par le chlorure de potasse. Ce même liquide rouge violet devient jaune brun par l'hydrogène sulfuré, et jaune orange si l'on ajoute du chlorure de soude à chaud après avoir chassé l'excès d'hydrogène sulfuré; par refroidissement, il prend une couleur violette, qui passe de nouveau au jaune par l'action de l'hydrogène sulfuré. Le même liquide rouge violet devient jaune brun par l'amalgame de sodium; par le chlorure de soude, il redevient violet.

Si l'acide sulfurique n'est pas assez concentré, la solution sulfurique de la base du noir, versée dans l'eau, donne un précipité vert, qui est insoluble dans l'eau. Aucun des deux précipités verts n'est suroxydé par l'ozone, ni par un oxydant comme le bichromate ou le chlorate de potassium additionné de chlorure cuivrique, non plus que par le chlorure ferrique.

Le précipité vert ou sa solution verte donnent, après neutralisation par une lessive alcaline, une solution bleu violacé. Cette solution alcaline se comporte de la manière suivante :

Par l'acide chlorhydrique, elle devient de nouveau verte ; il se forme un dépôt vert et le liquide se décolore après quelque temps; l'éther n'en extrait rien, non plus que le chloroforme. Le chlorure de soude à froid la rend toujours plus rouge violet, à chaud il la fait passer au rouge orange foncé, et la décolore jusqu'au jaune, si l'on en ajoute un excès. Elle devient par le chlorure de soude à froid toujours plus rouge violet ; à chaud, elle devient rouge orange foncé, elle est décolorée par un excès de ce réactif jusqu'au jaune brunâtre. Par le ferricyanure à chaud, elle devient jaune brun. Par un acide, comme l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique, elle devient de nouveau d'un beau vert. Par le brome, elle devient d'abord bleu violet, puis rouge violet, elle est décolorée par un excès de brome; par l'eau de chlore, elle se colore d'abord en bleu violet, puis en rouge violet, à la fin elle est décolorée. Par l'acide nitrique fumant elle devient d'abord verte, puis si l'on chauffe légèrement, elle est décolorée.

Parmi les propriétés de ce liquide bleu violacé, sa réduction par la glucose ou par d'autres matières réductrices me paraît être la plus importante. Si l'on traite la solution alcaline par la glucose, en chauffant légèrement, elle devient jaunâtre ou jaune brun, mais elle redevient rapidement bleue par l'action de l'air. Du papier trempé dans la cuve et puis plongé dans une atmosphère d'acide hypoazotique se colore tout de suite en bleu violet.

Le liquide se colore en bleu violet par les hypochlorites et par le chlore ; en rouge violet par le permanganate.

Si, dans une semblable cuve assez concentrée de noir d'aniline, on trempe des fibres végétales ou animales, elles se colorent à l'air rapidement, encore plus vite dans l'ozone, en violet, puis en bleu violet et en bleu, teintes qui verdissent par des acides étendus. Un tissu coloré seulement en bleu est décoloré à chaud par une solution potassique de glucose. La cuve obtenue ainsi a les propriétés ordinaires. Bouilli avec l'alcool, le bleu ne se change pas et rien ne se dissout, non plus après addition d'acide acétique; le tissu devient seulement vert dans ce cas et de nouveau bleu par l'ammoniaque. Les alcalis en dissolvent tout le bleu avec une teinte violacée.

Si l'on traite ensuite la fibre bleue par un bain suroxydant, le noir se développe. Si le bleu était clair, on obtiendrait alors un gris; si le bleu était foncé, on obtiendrait du noir.

Je n'ai pas besoin de rappeler que si l'on traite la glucose par une solution potassique, même à l'ébullition et pendant cinq minutes, le liquide se colore en brun jaune et le coton ne s'y teint qu'en jaune brunâtre.

Suivant la concentration de la cuve, on peut obtenir les nuances les plus variées, du gris très-clair jusqu'au noir très-foncé. On peut donc fixer le noir d'aniline sur les fibres d'une manière analogue à celle du bleu d'indigo. On imprègne la fibre du corps chromogène incolore, qui s'oxyde vite à l'air et se change en un colorant qui reste fixé sur la fibre. On peut ajouter aussi la cuve au noir, soit à la glucose, soit à l'hydrosulfite, à la cuve d'indigo et rehausser ainsi la teinte bleue. Dans un essai comparatif de cuve d'indigo et de cuve d'indigo additionnée de cuve au noir, cette dernière donnera des bleus beaucoup plus foncés. On peut, après teinture, traiter les tissus teints en cuve commune comme on le fait pour la cuve à l'indigo seule et encore suroxyder le noir avec une solution de ferrichlorure acidulée, d'après l'excellent procédé

chlorite de potassium, puis rouge violet. Ce liqui
redevient vert par l'acide sulfureux et repasse au
chlorure de potasse. Par un excès de chlorure d
lution devient rouge jaune; en chauffant, jaune
plus verte par l'acide sulfureux; mais elle pa
par l'hyposulfite de sodium et enfin au brun
reprend sa couleur violette par le chlorure
liquide rouge violet devient jaune brun p
et jaune orange si l'on ajoute du chloru
avoir chassé l'excès d'hydrogène sulfur
prend une couleur violette, qui passe
l'action de l'hydrogène sulfuré. Le m
vient jaune brun par l'amalgame d
soude, il redevient violet.

Si l'acide sulfurique n'est pas
furique de la base du noir, ver
vert, qui est insoluble dans
verts n'est suroxydé par l'o
bichromate ou le chlorate d
cuivrique, non plus que pa

Le précipité vert ou sa
sation par une lessive al
solution alcaline se co

Par l'acide chlorhy
forme un dépôt ver
temps; l'éther n'en
chlorure de soud
chaud il la fait
jusqu'au jaun
chlorure de s
elle devien
excès de c
nure à ch
l'acide ac
veau d'u
puis ro
l'eau d
rouge
fuma
elle e

... avec
... qu'un dépôt
... violet, formé
... comme l'a prouvé
... qui a dissous du calciu
... sans altération.
... par le chlorur

... pour arriver à un noir
... dans la cuve et
... arrivé à du bleu très-foncé,
... non verdissant. Après cela,
... dans la cuve et à
... nouveau, et ainsi de suite jus-
... noire voulue.
... de potassium ne décolore pas
... tandis que la décoloration se
... une solution de glucose ou
... la coloration verte reparaît
... fumant.
... décolorée par le mélange de gly-
... proposé par M. Prudhomme

... encre, on voit les caractères,
... au bleu puis au noir foncé; on
... réduit comme encre. On peut
... de glucose ou mélangée avec de l'eau
... de l'importance comme marque

...nt, la teinture, l'impression, etc.
...vec excès de glucose, sur
suivant le nombre de
...u noir très-foncé ;
... devient brun-
... au noir par
...ent rouge violet
...rec ; elle verdit par
...que : elle devient vio-

...qu'au bleu violacé et traité
...onnée de glucose se décolore;
si la glucose seule était dissoute
Le tissu teint en bleu plus foncé se
... analogue. Un échantillon de tissu teint
...roxydé se décolore également par la so-
...cose. Le noir suroxydé sur tissu ne cède à
...que que très-peu d'un colorant violet qui est
...lution de glucose. Le même tissu se décolore
... traité par une solution alcaline de glucose ; il devient
... t passe au vert par un acide.

...réduction par la glucose en présence d'un alcali peut ...rer aussi bien sur les noirs d'aniline du commerce que sur le noir électrolytique Il est cependant nécessaire de rendre la base du noir libre au moyen d'un alcali, avant de le soumettre aux autres traitements. J'ai jusqu'à présent opéré sur un noir d'excellente qualité livré par la maison d'Andiran et Wegelin de Mulhouse.

Il faut purifier les noirs d'aniline du commerce par un traitement à l'eau bouillante et à l'alcool. On traite le noir ainsi purifié par une solution potassique, à chaud ; la base rendue libre est lavée à l'eau, puis séchée. L'extrait alcalin de ce noir a une couleur rouge-violet.

On dissout ensuite la base dans l'acide sulfurique fumant, et cette solution, versée dans l'eau, donne un précipité qu'on sépare du liquide coloré en brun rouge. Ce précipité lavé paraît noir; mais étendu en couche mince, il est vert ; il est dissous dans la lessive potassique et réduit par la glucose ou l'hydrosulfite de calcium.

Quant à l'explication des faits qui précèdent, il sera nécessaire

de M. Jeanmaire. On peut aussi imprimer la cuve au noir tel qu'on le fait pour la cuve d'indigo. Avec une couleur moins concentrée, on obtient un très-beau gris.

La solution alcaline bleu violet peut être aussi bien réduite par l'hydrosulfite de calcium que par le zinc métallique. La cuve à l'hydrosulfite de calcium en solution alcaline réussit très-bien. Le liquide devient jaune et le coton trempé dans ce liquide prend rapidement à l'air une coloration bleue. Si l'on ajoute à la solution alcaline une solution acide d'hydrosulfite de zinc, il y a coloration verte et, par un excès du réactif, il se forme un précipité vert tandis que le liquide se décolore.

Je n'ai pas encore réussi à préparer une cuve au noir d'aniline comme on le fait si souvent pour l'indigo, c'est-à-dire avec sulfate ferreux et hydrate de chaux. Je n'ai obtenu qu'un dépôt de noir, sur lequel se trouvait un précipité bleu violet, formé par une laque du noir avec la chaux et le fer, comme l'a prouvé sa décomposition par l'acide chlorhydrique, qui a dissous du calcium et du fer, pendant que le noir se précipitait sans altération. Le liquide clair était rouge violacé et se décolorait par le chlorure de soude.

On peut opérer de la manière suivante pour arriver à un noir très-foncé : Tremper le tissu alternativement dans la cuve et l'exposer à l'air, jusqu'à ce qu'on soit arrivé à du bleu très-foncé, puis suroxyder pour arriver au noir non verdissant. Après cela, on recommence à tremper alternativement dans la cuve et à exposer à l'air; on suroxyde de nouveau, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on soit arrivé à la nuance noire voulue.

Une solution alcoolique d'azotite de potassium ne décolore pas la solution bleue, même à chaud, tandis que la décoloration se montre tout de suite lorsqu'on ajoute une solution de glucose ou d'hydrosulfite ; après la décoloration, la coloration verte reparaît par l'addition d'acide azotique fumant.

La solution bleue est aussi décolorée par le mélange de glycérine, stannite de soude et soude, proposé par M. Prudhomme pour la réduction de l'indigo.

Si l'on se sert de la cuve comme encre, on voit les caractères, d'abord faiblement colorés, passer au bleu puis au noir foncé; on peut donc employer le noir d'aniline réduit comme encre. On peut employer la cuve avec excès de glucose ou mélangée avec de l'eau de gomme. Cet emploi a aussi de l'importance comme marque

pour les tissus dans le blanchiment, la teinture, l'impression, etc.

Si l'on applique la cuve du noir, avec excès de glucose, sur papier au moyen d'un pinceau, on obtient, suivant le nombre de couches, des teintes qui varient du gris clair au noir très-foncé ; le noir ainsi obtenu est très-brillant. L'écriture devient brun-jaune par l'hydrosulfite, et repasse au bleu, puis au noir par l'oxydation à l'air ou dans l'ozone. Elle devient rouge violet par le chlorure de chaux, puis elle est décolorée ; elle verdit par un acide et redevient noire par l'ammoniaque ; elle devient violette par un alcali.

Un tissu teint en cuve au noir jusqu'au bleu violacé et traité par une solution potassique additionnée de glucose se décolore; le liquide devient jaune comme si la glucose seule était dissoute dans la solution alcaline. Le tissu teint en bleu plus foncé se comporte d'une manière analogue. Un échantillon de tissu teint en noir d'aniline non suroxydé se décolore également par la solution alcaline de glucose. Le noir suroxydé sur tissu ne cède à une lessive potassique que très-peu d'un colorant violet qui est décoloré par l'addition de glucose. Le même tissu se décolore quand on le traite par une solution alcaline de glucose ; il devient gris bleu et passe au vert par un acide.

Cette réduction par la glucose en présence d'un alcali peut s'opérer aussi bien sur les noirs d'aniline du commerce que sur le noir électrolytique. Il est cependant nécessaire de rendre la base du noir libre au moyen d'un alcali, avant de le soumettre aux autres traitements. J'ai jusqu'à présent opéré sur un noir d'excellente qualité livré par la maison d'Andiran et Wegelin de Mulhouse.

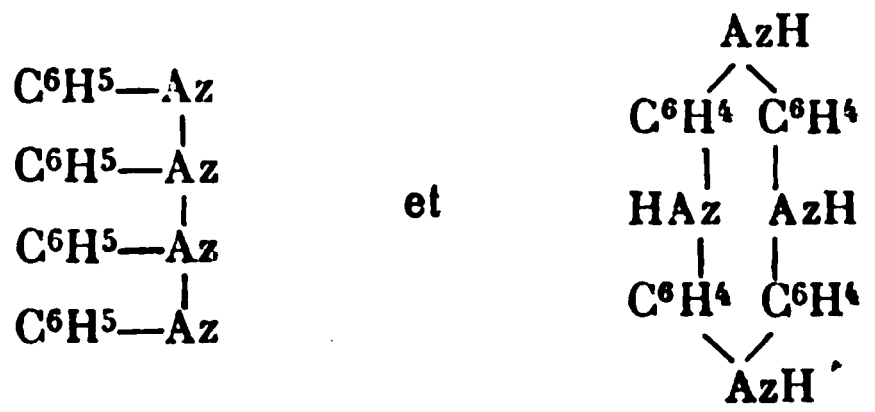
Il faut purifier les noirs d'aniline du commerce par un traitement à l'eau bouillante et à l'alcool. On traite le noir ainsi purifié par une solution potassique, à chaud ; la base rendue libre est lavée à l'eau, puis séchée. L'extrait alcalin de ce noir a une couleur rouge-violet.

On dissout ensuite la base dans l'acide sulfurique fumant, et cette solution, versée dans l'eau, donne un précipité qu'on sépare du liquide coloré en brun rouge. Ce précipité lavé paraît noir; mais étendu en couche mince, il est vert ; il est dissous dans la lessive potassique et réduit par la glucose ou l'hydrosulfite de calcium.

Quant à l'explication des faits qui précèdent, il sera nécessaire

naturellement, avant d'établir une théorie sar les relations du noir d'aniline et de ses dérivés, d'en faire les analyses élémentaires et d'étudier davantage leurs métamorphoses. C'est ce dont je m'occupe déjà. Je me permets néanmoins en attendant d'exprimer la manière dont j'explique les faits connus jusqu'à ce jour.

Comme je l'ai trouvé par l'analyse élémentaire, la base du noir d'aniline électrolytique, que j'ai seul analysée jusqu'à présent, a la formule empirique $C^{24}H^{20}Az^{4}$. J'avais hésité entre les deux formules rationnelles :



J'avais adopté la seconde. Les nouveaux faits que j'ai étudiés me forcent à revenir à la première formule. Je crois qu'on peut envisager le noir comme une combinaison tétrazoïque qui, par l'acide sulfurique fumant, se change en mono- ou bisulfoacide, comme l'indigotine se transforme en acides sulfindigotique et sulfopurpurique. Le sulfo-acide obtenu donne avec les réducteurs des dérivés hydrogénés incolores ; avec les alcalis des sels solubles dans l'eau avec couleur bleu-violacée se comportant de la même manière, se changeant en corps incolores par les moyens hydrogénants, pour se régénérer de nouveau par déshydrogénation à l'air ou par d'autres oxydants.

La solution de ces sels alcalins se réduit d'une manière analogue et forme alors la cuve dont j'ai parlé, qui contient le sel de l'acide sulfoconjugué de la combinaison hydrazoïque du noir d'aniline. Ce sel s'oxyde à l'air et se change en sel de l'acide sulfoconjugué du noir, en prenant une couleur d'un bleu violet. Il est décomposé par les acides et le sulfoacide du noir apparaît avec une couleur verte. Ce sel se change par oxydation en un noir qui ne verdit plus. J'ai employé pour le suroxyder différents moyens tels que le chlorate de potassium additionné de sulfate de cuivre et de chlorhydrate d'ammoniaque; le chlorate de potassium avec le chlorure de cuivre ; le bichromate de potassium et surtout et

de préférence l'excellent suroxydant de M. Jeanmaire, le chlorure ferrique en solution aqueuse étendue, additionnée d'acide sulfurique.

Dans le développement du noir d'aniline en liqueur acide ou neutre, soit dans l'électrolyse des sels d'aniline, soit dans d'autres traitements déshydrogénants, il se forme d'abord le vert appelé émeraldine, qui ne doit pas être confondu avec le précipité vert formé par la solution du noir dans l'acide sulfurique fumant versée dans l'eau. Cette émeraldine devient bleue par les alcalis, se change en noir verdissant par oxydation à l'air, puis en noir non verdissant par suroxydation.

Le noir électrolytique est du noir suroxydé, si l'action a été complète.

Nous avons donc à étudier dans leurs métamorphoses et par l'analyse élémentaire les corps suivants : l'émeraldine, ce corps intermédiaire entre le noir verdissant et les sels d'aniline, le noir verdissant, ainsi que le noir suroxydé non verdissant, le produit de l'action de l'acide sulfurique fumant sur les noirs verdissant et non verdissant, produit qui est un sulfoacide du noir, enfin le produit incolore de l'hydrogénation de ce corps vert et que je veux appeler pour le moment noir d'aniline réduit ou blanc d'aniline.

Ces corps se suivent en partant des sels d'aniline dans la série suivante :

Sels d'aniline, émeraldine, noir, sulfoacide du noir, sulfoacide du noir hydrogéné et, par oxydation, de nouveau le noir.

D'après les essais qu'a bien voulu entreprendre M. Charles Kopp, la solution sulfurique verte du noir, ainsi que la solution alcaline bleue du sulfoacide montrent dans leur analyse spectrale déjà le caractère du noir d'aniline.

II. — La seconde communication concerne le changement du noir d'aniline en un corps qui a les caractères physico-chimiques du rose de naphtaline.

J'ai fondu un mélange intime de sulfate acide de potassium et de la base du noir électrolytique. J'ai traité la masse fondue par l'eau bouillante, qui se colorait tout au plus légèrement en jaunâtre et ne contenait ni sulfite, ni hyposulfite, ni sulfure. Les gaz dégagés pendant l'opération étaient de l'azote et de l'acide sulfureux. J'ai alors traité le résidu insoluble dans l'eau, à chaud, par l'acide sulfurique concentré, et j'ai versé la solution acide dans l'eau.

L'eau s'est colorée en rouge violet et a acquis une belle fluorescence par l'addition d'ammoniaque. A côté du liquide rouge violet, il se forme un abondant précipité noir, insoluble dans l'eau bouillante, mais qui cède à l'alcool un colorant rose possédant la fluorescence rouge feu du rose de naphtaline et montrant les mêmes réactions spectrales et chimiques que ce corps. Le rendement de ce corps, indépendamment duquel il se forme un colorant violet, est très-considérable. Le colorant rose ainsi obtenu, et après élimination du violet, teint la soie en nuances tout à fait semblables à celles du rose de naphtaline.

J'envisage le changement du noir en colorant rose fluorescent comme une déshydrogénation du noir.

Si le produit est véritablement du rose de naphtaline, ce qui sera déterminé par l'analyse élémentaire, l'équation est :

$$\underset{\text{Noir électrolytique.}}{5[C^{24}H^{20}Az^4]} - 16H - 8Az = \underset{\text{Corps rose fluorescent.}}{4[C^{30}H^{21}Az^3]}.$$

La réaction entre le bisulfate et le noir s'explique ainsi :

$$5[C^{24}H^{20}Az^4] + 16[HKSO^4] = 8Az + 8SO^2 + 16H^2O + 8K^2SO^4 + 4[C^{30}H^{21}Az^3].$$

Le bisulfate agit comme oxydant, en se décomposant en sulfate normal, eau, acide sulfureux et oxygène.

Nous savons par les recherches de M. Hofmann qu'il y a encore une série d'autres colorants qui ressemblent au rouge de naphtaline et dont l'un se forme peut-être dans la métamorphose du noir que je viens de décrire.

Je poursuis cette étude. Je suis aussi occupé à étudier l'action du bisulfate de potassium, ainsi que d'autres bisulfates et sulfates, sur différents corps et principalement sur les chromogènes et les matières colorantes, persuadé que les bisulfates et aussi certains sulfates pourront trouver un emploi beaucoup plus grand que jusqu'à présent, comme oxydant ou déshydrogénant.

Si l'on traite le noir du commerce, tel qu'on le livre à l'industrie, par le bisulfate de potassium, la masse se boursoufle et il se forme à côté d'acide sulfureux un gaz brûlant avec une flamme bleue. J'ai traité de cette manière le noir de MM. d'Andiran et Wegelin et le résultat de cette opération a été tout autre que celui qu'on obtient en traitant la base du même noir.

Si, après avoir fondu la base du noir avec le bisulfate et traité la masse ainsi obtenue par l'eau bouillante, on ne traite pas le ré-

sidu par l'acide sulfurique concentré, mais directement par l'alcool, ce véhicule n'enlève qu'un colorant brun jaune ; si l'on ajoute de l'acide sulfurique étendu à l'alcool, ce dernier se colore en violet pâle. Si alors on traite le résidu par la solution de potasse caustique, la solution alcaline devient violet rose et l'extrait alcoolique du résidu est bleu.

Transformation de l'acide pyrotartrique ordinaire en bromhydrate d'éthylène tribromé; par **M. Edme BOURGOIN.**

L'acide pyrotartrique qui m'a servi dans les expériences qui vont suivre a été obtenu par la distillation de l'acide tartrique, d'après la méthode de Arppe, modifiée par M. Béchamp. Seulement, au lieu d'effectuer les purifications à l'aide du charbon ou de l'alcool, j'ai trouvé plus avantageux d'opérer ainsi qu'il suit : Le liquide distillé est additionné de deux fois son volume d'eau, puis filtré pour séparer une petite quantité d'un liquide empyreumatique dont il est impossible d'éviter la formation ; on le concentre ensuite au bain-marie, de manière à obtenir du premier coup une belle cristallisation. L'eau-mère, plus ou moins colorée, est saturée par du carbonate de soude ; la solution neutre est filtrée, puis concentrée et précipitée par l'alcool, ce qui donne du pyrotartrate de soude, sel qui permet de régénérer au besoin l'acide à l'état de pureté.

Cette méthode réussit bien, à la condition toutefois de chauffer modérément au commencement de la distillation.

Dans le but d'obtenir les produits ultimes de l'action du brome sur l'acide pyrotartrique, j'ai traité en vase clos le mélange suivant :

Acide pyrotartrique.....	6gr,5
Brome.....	10cc
Eau.....	50

La température étant maintenue à 130-132°, il ne faut pas moins de trente-six heures pour que le brome soit absorbé. A 152°, quinze heures suffisent pour obtenir ce résultat. Toutefois, au point de vue de la pureté du produit de la réaction, il est préférable d'opérer à une température moins élevée.

A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'acide carbonique en abondance. Au fond de chaque tube, on trouve un liquide dense,

surmonté d'une couche aqueuse qui dégage à chaud de l'acide bromhydrique et qui ne laisse presque rien à l'évaporation. Ce liquide dense, insoluble dans l'eau, est donc le seul produit important qui prenne naissance dans les conditions de l'expérience.

Voici ses propriétés :

Lavé avec une dissolution étendue de potasse caustique, il est incolore et transparent. Il possède une odeur éthérée et comme camphrée. Ses vapeurs irritent fortement les yeux en provoquant un larmoiement des plus douloureux; sa saveur est piquante, très-sucrée. Sa densité à zéro est égale à 2,93. Enfin, chauffé graduellement, il se colore et distille vers 200° en se décomposant partiellement.

D'après son analyse, il répond à la formule $C^4H^2Br^4$. Voici quelques analyses de produits obtenus de 106° à 152° :

I. — 0,629 de matière ont donné : acide carbonique 0,155 ; eau 0,059;

II. — 0,439 ont donné : acide carbonique 0,111 et eau 0,036 ;

III. — 0,366 ont fourni, par la méthode de Carius, 0,786 de bromure d'argent ;

IV. — 0,348 ont fourni 0,758 de bromure d'argent ;

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
Carbone	6,7	6,9	»	»	6,94
Hydrogène...	1,0	0,9	»	»	0,58
Brome.....	»	»	92,04	92,6	92,48

Soumis à l'action d'un mélange réfrigérant, il se congèle vers —17°. Il se distingue par là du perbromure d'acétylène; en effet, ayant eu autrefois l'occasion de préparer ce dernier composé en grande quantité, j'ai constaté qu'il restait parfaitement liquide à vingt degrés au-dessous de zéro.

D'après la manière dont il se comporte avec les réactifs, on peut le considérer comme du bromhydrate d'éthylène tribromé, corps qui me paraît identique avec le bibromure d'éthylène tribromé, lequel se solidifie aussi dans un mélange réfrigérant et possède d'ailleurs les mêmes propriétés physiques et chimiques.

Il est attaqué par l'acide nitrique fumant; si l'on opère en pré-

sence de l'azotate d'argent, il y a formation de bromure d'argent, même à froid.

Dissous dans une solution alcoolique de potasse, il donne immédiatement naissance à un dépôt de bromure de potassium; en ajoutant de l'eau, il se précipite un carbure liquide, qui absorbe le brome pour se transformer en un beau corps cristallisé, le bromure d'éthylène tribromé.

Théoriquement, le brome en réagissant sur l'acide pyrotartrique ordinaire devrait fournir du tétrabromure d'allylène ou un isomère :

$$C^{10}H^{8}O^{8}+4Br^{2}=2C^{2}O^{4}+4HBr+C^{6}H^{4}Br^{4}.$$

Sans chercher à expliquer ici le mécanisme probable qui préside à la formation du bromhydrate d'éthylène tribromé et non à celle du tétrabromure d'allylène, ce que je me propose de déterminer expérimentalement dans un autre travail, je me contenterai de faire remarquer que l'acide pyrotartrique ordinaire et l'acide normal de M. Reboul donnent deux séries parallèles de dérivés, dont l'isomérie se poursuit jusque dans les composés qui ne renferment plus que quatre équivalents de carbone; et en outre, qu'il existe trois corps répondant à la formule $C^{4}H^{2}Br^{4}$:

1° Le perbromure d'acétylène, qui résulte de la combinaison directe de l'acétylène avec le brome et qui reste liquide dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin;

2° Le bromhydrate d'éthylène tribromé, ou bibromure d'éthylène bibromé, qui se solidifie vers 17° au-dessous de zéro;

3° L'hydrure d'éthylène tétrabromé, corps cristallisé qui fond à 54°5 et qui répond à l'acide succinique, ainsi qu'à l'acide pyrotartrique normal de M. Reboul.

Il résulte enfin de ce qui précède que le brome est un agent très-propre à me tre en évidence l'isomérie qui existe entre les acides pyrotartriques et qu'il aidera sans doute à élucider la question suivante posée autrefois par M. Cahours :

« Il y aurait, je crois, un grand intérêt à faire agir le brome « sur l'acide pyrotartrique artificiel obtenu par les divers dérivés « pyrogénés de l'acide citrique et à rechercher s'il se forme, « dans ces circonstances, un produit unique; ou bien si l'on re- « tombe sur les trois modifications précédentes, chacun de ces « acides pyrotartriques ayant conservé quelque chose de son ori- « gine (1). »

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. LXVII, p. 155, 1863.

Note sur le dosage des sucres et de l'acidité contenus dans 37 variétés de pommes à couteau et 6 espèces à cidre; par **M. A. TRUELLE** (1).

On sait, d'après les travaux de M. le professeur Buignet (2), de regrettée mémoire, qu'il existe deux sucres bien distincts dans un certain nombre de fruits acides, tels que les citrons, les groseilles, les oranges, les prunes, les pommes, les poires, etc., et qu'on ne peut établir aucun rapport entre l'acidité et la proportion relative de ces deux sucres.

M'occupant depuis plusieurs mois déjà de doser les sucres et l'acidité renfermés tant dans les pommes à couteau que dans les espèces à cidre, il m'a paru intéressant de faire connaître les résultats auxquels je suis arrivé afin de montrer la vérité de l'opinion avancée par M. Buignet qui, préoccupé surtout de passer en revue toute la série des fruits acides, à quelque famille qu'ils appartiennent, n'a opéré que sur trois espèces de pommes à couteau : calville, reinette d'Angleterre et reinette grise.

La note que je publie aujourd'hui a donc pour but :

1° De faire connaître la quantité des deux sucres : réducteur et non réducteur, ainsi que l'acidité, contenus dans un certain nombre de variétés de pommes à couteau et à cidre, non encore soumises à l'analyse ;

2° De prouver que l'opinion émise d'une manière générale sur les fruits acides, par M. Buignet, est exacte pour les pommes.

Mais avant de donner les résultats de mes dosages, je crois utile de montrer la méthode que j'ai suivie, car si j'ai parfois mis en pratique celle de M. Buignet, parfois aussi je l'ai un peu modifiée, et dans le cas de l'acidité je lui en ai substitué une autre qui, je crois, est préférable.

(1) Je tiens de l'extrême obligeance de M. Ch. Baltet, horticulteur des plus distingués et des plus connus du monde horticole, la magnifique collection de pommes (anglaises, américaines, allemandes et françaises) dont j'ai fait l'analyse, collection pour laquelle il a obtenu une médaille d'or à l'exposition agricole tenue au Palais de l'Industrie pendant le mois de février. Je suis heureux de lui exprimer, une fois de plus, mes remerciments les plus sincères.

(2) Buignet (thèse de doctorat 1860). *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI, p. 233-308, 1861.

EXPOSITION DE LA MÉTHODE EMPLOYÉE POUR LES DOSAGES DES SUCRES ET DE L'ACIDITÉ.

1° *Préparation des sucs.* — Cette opération, des plus simples lorsque les fruits ont dépassé la maturité, exige quelques précautions dans le cas contraire ; en effet, on trouve fréquemment des espèces qui offrent sous le pilon une certaine élasticité, et il faut avoir soin quand on les contuse d'éviter leur projection en dehors du mortier.

J'ai opéré constamment sur 50 grammes de pulpe : épicarpe et mésocarpe ; les pépins et l'endocarpe n'entrent donc pas dans ce poids. Ainsi que M. Buignet, j'ai traité la pulpe par dix fois son poids d'eau distillée et je me suis servi d'un linge fin pour débarrasser le liquide de toute partie du parenchyme.

Le volume fait, 500 centimètres cubes, je filtre ; je mesure 100 centimètres cubes que je traite par un excès de sous-acétate de plomb ; j'abandonne au contact pendant quelques heures, je jette le tout sur un filtre et, après lavages à l'eau distillée tant du précipité plombique que des instruments qui m'ont servi à mesurer et à décolorer le liquide extractif, je fais un volume exact de 150 centimètres cubes.

C'est avec des liqueurs ainsi préparées que je procède au dosage des sucres.

2° *Dosage des sucres.* — Je me suis servi pour cette opération d'une liqueur de Fehling de composition telle que 10 centimètres cubes correspondaient à 0,054 milligrammes de sucre réducteur ; j'ai vérifié ce titre, dès le début, par un essai comparatif exécuté avec le saccharimètre de M. Laurent et j'ai trouvé des chiffres très-rapprochés.

J'ai dosé le sucre réducteur contenu dans les sucs avec toutes les précautions recommandées en pareil cas à l'égard de la liqueur de Fehling ; quant au sucre non réducteur, que j'appellerai parfois, d'un nom qui lui appartient, *sucre de canne*, je l'ai d'abord interverti à l'aide de l'acide sulfurique, puis j'ai trouvé la proportion dans laquelle il se trouve uni au sucre réducteur en multipliant la différence constatée entre les deux quantités de sucre avant et après inversion par le rapport des équivalents de ces deux sucres $\frac{171}{180}$ ou plus simplement $\frac{19}{20}$.

3° *Dosage de l'acidité.* — Le dosage de l'acidité constitue une

opération des plus délicates et ne peut se faire d'après les méthodes acidimétriques ordinaires, car lorsqu'on verse un alcali dans un suc de pomme ou de poire, il se développe peu à peu une coloration *brun rougeâtre* qui augmente d'intensité à mesure qu'on approche du point de saturation, et de telle façon qu'il est complétement impossible, même dans un suc incolore au début, de se servir de la teinture de tournesol.

Voici la méthode que j'indique comme donnant de bons résultats: On introduit 50 centimètres cubes de suc limpide de pomme ou de poire dans un vase à saturation de 250 centimètres cubes environ de capacité, puis on fait adhérer un papier de tournesol sensibilisé à la paroi supérieure du vase et de telle manière que, même par l'agitation, le liquide mis en expérience ne puisse venir laver le papier, lui enlever de sa matière colorante et le rendre ainsi moins sensible. Ceci fait, à l'aide d'une burette de Mohr, divisée en dixième de centimètre cube, on laisse tomber quelques gouttes d'eau de baryte, on agite vivement, puis on incline le vase à saturation de façon à ce que le liquide baigne le papier de tournesol, et on répète la même opération, jusqu'à ce que, par tâtonnement, on obtienne une légère teinte bleue du papier réactif. On introduit alors dans un autre vase à saturation la même quantité de suc filtré, on y détermine avec la burette l'affusion immédiate d'un volume d'eau de baryte égal à celui qu'on a déjà employé, à deux ou trois divisions près, et on a soin, par des immersions répétées du papier sensibilisé, et par l'addition prudente d'une goutte ou deux d'eau alcaline, de saisir le point exact de saturation. Ce dosage est, je le répète, des plus délicats, mais je crois y être parvenu ainsi avec toute l'exactitude possible en pareil cas.

L'eau de baryte dont je me suis servi était saturée à froid de cet alcali. Je l'ai dosée avec de l'acide sulfurique titré et j'ai toujours eu soin d'examiner son titre chaque fois que j'ai eu besoin de m'en servir.

J'ai rapporté l'acidité contenue dans les sucs de pommes à l'acide sulfurique monohydraté, à cause de la grande difficulté qu'il y a de séparer l'acide malique de l'acide tartrique dans un liquide où ils existent en très-petite quantité.

Voilà la méthode sur laquelle reposent les dosages dont j'ai rassemblé les résultats dans un tableau ci-joint; je crois cette méthode bonne, j'ai apporté les plus grands soins dans les mani-

pulations qu'elle comporte, et si les chiffres que j'ai trouvés n'expriment pas la vérité absolue, ce qui est presque impossible dans des recherches physiologiques, l'écart qui existe ne saurait avoir une grande importance.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES QUANTITÉS DES DIFFÉRENTS SUCRES ET SUR L'ACIDITÉ CONTENUS DANS LES POMMES.

J'ai donc pu, grâce à l'obligeance de M. Ch. Ballet, étudier tour à tour cinq grands genres français de pommes à couteau : api, calville, fenouillet, pigeon et reinette, et deux genres anglais : pearmain et pippin, ainsi qu'un grand nombre d'autres espèces étrangères inscrites dans le tableau ci-joint. Il est vrai qu'à l'exception des genres calville et reinette, j'ai besoin de continuer des recherches sur un plus grand nombre de variétés des autres groupes, ce que j'espère pouvoir entreprendre dans le courant de l'année.

Les fruits que j'ai analysés proviennent de jeunes pommiers cultivés dans un terrain calcaire recouvert d'une épaisse couche d'humus.

Le tableau suivant contient les résultats de mes analyses.

TABLEAU *exprimant la quantité des sucres, réducteur et non réducteur, ainsi que l'acidité contenus dans cent grammes de pulpe.*

NOMS DES GENRES et des espèces.	SUCRE réducteur.	SUCRE non réducteur.	SUCRE total.	ACIDITÉ exprimée en SO^4H.
1° Espèces pour la table et la cuisine.				
	gr.	gr.	gr.	gr.
Pomme Api rose.....	7,232	3,668	10,900	0,190
— Calville blanc ..	6,377	5,600	11,977	0,316
— Calville de Maussion...	9,101	3,377	12,478	2,274
— Calville du roi..	7,510	0,664	8,174	0,190
— Calville rouge d'hiver .	8,946	2,722	11,668	0,116
— Calville St-Sauveur....	9,364	1,032	10,396	0,217
— d'Eve.....	5,704	1,576	7,280	0,338
— Faust.....	9,529	2,970	12,499	0,210

NOMS DES GENRES et des espèces.	SUCRE réducteur	SUCRE non réducteur.	SUCRE total.	ACIDITÉ exprimée en SO^4H.
	gr.	gr.	gr.	gr.
— Fenouillet gris.	13,386	0,839	14,225	nulle.
— Gros rayé rouge.	8,265	0,992	9,257	0,788
— Linncous Pippin	8,617	1,084	9,701	0,217
— d'Or.....	8,238	0,782	9,020	0,296
— Pearmain de Clarke...	7,500	1,425	8,925	0,212
— Pigeon blanc de Mayer.	7,788	1,345	9,133	0,274
— Pippin de Genève.....	10,800	2,647	13,447	0,338
— Pippin gris de Parker..	8,617	1,432	10,049	0,359
— Pippin de Sturmer....	7,168	3,183	10,351	0,400
— Reinette d'Amérique....	8,131	0,707	8,838	0,106
— Reinette d'Antherieux ..	12,180	0,643	12,823	0,516
— Reinette du Canada....	10,207	1,358	11,565	0,232
— Reinette de Caux	9,100	0,731	9,831	0,288
— Reinette franche	9,473	3,825	13,298	0,411
— Reinette grise d'automne.	10,250	2,292	12,542	0,138
— Reinette grise de Portugal	10,066	3,347	13,413	0,338
— Reinette Lagrange	8,810	0,674	9,484	0,276
— Reinette de Madère....	11,016	2,489	13,505	»
— Rein. plate de Champagne	9,642	0,458	10,100	0,290
— Reinette rousse américaine	9,000	5,110	14,110	0,253
— Reinette verte de Boston	11,537	0,876	12,413	0,213
— Reinette Thouin	11,095	1,481	12,576	0,210
— Reinette Titus..	8,709	0,997	9,706	0,516
— Reinette verte..	9,585	1,433	11,018	0,359
— Royale Angleterre.....	9,670	1,073	10,743	0,298
— Rosette.....	9,204	0,874	10,078	»
— Vermillon rayé.	6,864	0,604	7,468	0,084
— Wagener	8,526	1,517	10,043	0,168
— William Penn..	8,100	1,099	9,199	0,179
2° Espèces à cidre.				
	gr.	gr.	gr.	gr.
Pomme Amer doux...	9,642	0,829	10,471	0,106
— Ganette.....	8,034	1,708	9,742	0,084
— Noire de Vitry..	9,529	1,207	10,736	0,148
— Petit Muscadet.	7,788	1,761	9,549	0,106
— Petite normande	8,617	1,806	10,423	0,084
— Rouget.....	9,642	0,458	10,100	0,296

Les guillemets indiquent que je n'ai pu doser l'acidité dans ces deux sucs, ces liqueurs ayant été renversées.

L'examen du tableau ci-dessus montre d'une manière générale que le sucre interverti et le sucre de canne existent à l'état de mélange tant dans les pommes à couteau que dans les espèces à cidre, et de plus qu'il est impossible d'établir la proportion suivant laquelle ils y sont contenus, que l'on envisage les genres et les variétés des fruits à couteau aussi bien que les différentes espèces à cidre.

A l'égard des fruits à couteau, on peut se rendre compte de l'opinion que j'avance en consultant le tableau suivant :

NOMS DES GENRES et des espèces.	SUCRE réducteur.	SUCRE non réducteur.	SUCRE total.	ACIDITÉ exprimée en SO^4H.
	gr.	gr.	gr.	gr.
Pomme Calville blanc..	6,377	5,600	11,977	0,316
— Reinette rousse américaine	9,000	5,540	14,440	0,253
— Api rose.....	7,232	3,668	10,900	0,190
— Fenouillet gris.	13,386	0,839	14,225	nulle.

On voit donc, en suivant la marche descendante de la quantité de sucre de canne, que le calville blanc contient presque la moitié de son poids total en sucre de canne, tandis que la reinette rousse américaine en renferme plus du tiers, l'api rose environ le tiers, et enfin le fenouillet gris un peu plus de la seizième partie.

Si des genres nous passons aux variétés, nous constatons que dans le genre calville la quantité de sucre non réducteur oscille entre la moitié du poids total des deux sucres (calville blanc) et le douzième (calville du roi) et que, chez les reinettes, il varie entre le tiers (reinette rousse américaine) et le vingt-deuxième (reinette plate de Champagne) en passant évidemment dans les variétés des deux genres par des proportions intermédiaires.

Dans les six espèces acides soumises à l'analyse, on trouve moins de sucre de canne que dans les espèces à couteau, car le chiffre maxima qui s'élève à 1gr806, chez la petite Normande, ne compose qu'à grand'peine le sixième du poids total, tandis que le chiffre minima est également un vingt-deuxième du poids des deux sucres (Rouget).

Il est bien certain, toutefois, que, malgré l'exactitude que j'ai apportée dans mes dosages, les quantités que j'ai trouvées peuvent varier avec les différentes époques de la maturité, et qu'il y a lieu, ce que je ferai, du reste, de rechercher dans quelles limites ont lieu les variations des deux sucres. C'est particulièrement pour les pommes à cidre que je fais cette remarque, car elles mûrissent avant la fin de décembre, tandis que pour les pommes à couteau, la maturité, pour un grand nombre d'entre elles, n'a lieu que de janvier à mars ; cependant il faut aussi en tenir compte.

L'acidité est également sujette aux mêmes écarts, et pour ne pas sortir des exemples choisis dans le petit tableau ci-dessus, on remarque que le calville blanc, qui contient le plus de sucre de canne, est le fruit qui contient aussi le plus d'acidité, et que le fenouillet gris, qui renferme le moins de sucre non réducteur, est celui où l'acidité est si faible qu'elle n'a pu être constatée. On voit de même la reinette rousse américaine, qui contient plus de sucre non réducteur que l'api rose, être douée d'une acidité plus forte que celle de ce dernier fruit. *A priori*, on est frappé de cette anomalie, car on est tout disposé à croire que les acides organiques, citrique, malique et tartrique contenus dans la pulpe des fruits exercent une influence sur le sucre de canne pour le transformer en sucre réducteur, et cependant l'analyse démontre qu'il n'en est rien et qu'on ne peut établir aucun rapport à ce sujet.

Je crois inutile de multiplier les exemples, car on pourra se convaincre facilement de ce que j'avance en se reportant au tableau général.

Au total, j'ose espérer avoir démontré d'une manière suffisante l'exactitude des conclusions de M. Buignet à l'égard des sucres et de l'acidité contenus dans les pommes, et je me propose d'étendre ces recherches sur un nombre aussi grand de variétés de poires.

En me plaçant dans un autre ordre de considérations, je pourrais conclure de ces recherches que la quantité des sucres, dans la période de la maturité qui précède immédiatement le blessissement des fruits, ne s'élève pas, chez les pommes, au-dessus de 15 grammes $^0/_0$ de pulpe ; que le genre reinette renferme à la fois les pommes les plus sucrées et les plus acides ; que le genre fenouillet vient en seconde ligne avec une acidité, sinon entièrement nulle, tout au plus très-faible ; que le genre calville contient une quantité moyenne de sucres et d'acidité, etc.

Je pourrais aussi essayer d'établir, pour les pommes, l'échelle de la quantité des sucres, et me basant sur des résultats obtenus dans des analyses autres que celles que je publie aujourd'hui, fixer trois catégories.

Dans la 1re se placeraient	les fruits	contenant un total	de 12 à 15gr °/o.
2e	—	—	9 à 12 —
3e	—	—	6 à 9 —

Mais je préfère attendre que quelques années de recherches m'aient mieux appris les limites entre lesquelles varient les sucres et l'acidité, suivant les genres, les espèces, l'âge des arbres, la nature des terrains, l'exposition, etc.

Ce problème est, comme il est facile de le comprendre, des plus compliqués ; j'ose espérer cependant, après de nombreuses et patientes études, contribuer un peu à en faciliter la solution.

Sur les dérivés de la naphtaline dinitrée α et β; par M. A. ATTERBERG (1).

L'auteur a obtenu par l'action de PCl^5 sur la naphtaline dinitrée α (XXVI, 563) une naphtaline dichlorée γ, fusible à 107°, qu'on peut aussi obtenir par l'action du chlore sur la naphtaline mononitrée β (XXVI, p. 561). Cette naphtaline dichlorée (γ) donne le dérivé nitré γ $C^{10}H^5Cl^2AzO^2$, qui, par l'action de PCl^5, fournit une naphtaline trichlorée (*Bull.* XXVI, p. 562), fusible à 131°. Ce même dérivé, γ $C^{10}H^5Cl^2AzO^2$, donne avec un mélange d'acides sulfurique et azotique une naphtaline dichlorée dinitrée, $C^{10}H^6Cl^2(AzO^2)^2$. Ce dérivé cristallise en prismes jaunes, fragiles, peu solubles dans l'acide acétique. Une lessive concentrée de potasse ne l'attaque pas. Point de fusion, 246°.

L'analyse a fourni les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	24,45	34,74
Azote.....	10,41	9,76

Le dérivé mononitré donne par l'action prolongée de l'étain et de l'acide chlorhydrique le *chlorostannite de monochloronaphty-*

(1) *Ofvers. af k. Svensk. vet. akad. Forhandlingar*, 1876, n° 10. — Correspondance suédoise de M. Cleve.

lamine : $C^{10}H^6Cl.AzH^2HCl+SnCl^2$, cristallisant en belles lamelles, peu solubles dans l'eau pure. Leur analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Etain.....	30,69	29,28
Chlore.....	35,20	35,23

Le *chlorhydrate* $C^{10}H^6ClAzH^2.HCl+H^2O$, cristallise en prismes allongés, perdant leur eau de cristallisation à 100°.

	Trouvé.	Calculé.
Chlore (total.).....	32,84	33,17
Chlore (extra-radical)	15,43	15,30

Le *sulfate acide*, $C^{10}H^6ClAzH^2.H^2SO^4$, cristallise en lamelles allongées, lentement solubles. Il est partiellement décomposé par l'ébullition avec l'eau. L'analyse a donné : 11,57 °/₀ de soufre au lieu de 11,62.

La *naphtylamine monochlorée*, $C^{10}H^6ClAzH^2$, qu'on obtient par l'action de l'ammoniaque sur le chlorhydrate, est une masse floconneuse. Point de fusion, 93-94°. C'est une base faible, qui ne possède pas l'odeur de la naphtylamine α. La solution de son chlorhydrate n'est pas précipitée par l'acide sulfurique. La solution de ses sels est colorée en vert grisâtre par le chlorure ferrique ; il se produit ensuite un précipité. La distillation sèche du chlorostannite avec la chaux donne des gouttelettes ayant l'odeur de la naphtylamine α et sa réaction avec le chlorure ferrique. L'auteur a essayé de transformer la naphtylamine monochlorée en naphtaline dichlorée. L'addition de nitrite potassique et d'acide chlorhydrique au chlorhydrate fournit une masse brunâtre, qui donne par la distillation avec la vapeur d'eau des gouttes se concrétant en une masse cristalline. Celle-ci donne par purification avec l'étain et l'acide chlorhydrique et par cristallisation dans l'alcool des cristaux rhomboédriques bien formés. L'analyse n'a pu en être faite, faute de matière, mais l'auteur conclut de leur forme caractéristique à l'identité de ces cristaux avec la naphtaline dichlorée qu'il a obtenue en faible quantité à l'aide de la naphtaline dinitrée β.

Cette naphtaline dinitrée β donne (t. XXVI, 563), par l'action de PCl^5, comme produit principal, la naphtaline trichlorée β, point de fusion, 131°. L'auteur a pu retirer des eaux-mères de cette dernière une petite quantité de cristaux rhomboédriques fusibles vers 83°. Leur analyse a donné : 35,87°/₀Cl au lieu de

36,04 qu'exige la formule $C^{10}H^6Cl^2$. L'auteur nomme cette nouvelle naphtaline dichlorée β. Il a essayé de l'obtenir en plus grande quantité par l'action du chlore sur la naphtaline dinitrée β, maintenue en fusion. On n'obtient de cette manière que la naphtylamine trichlorée et une naphtaline tétrachlorée fondant au-dessus de 160°. La naphtaline trichlorée β (p. d. f. 131°) se forme aussi par la réaction de PCl^5 sur la naphtaline dichloro-nitrée γ et sur la naphtaline dichloro-nitrée α. M. Wilman l'a obtenue dans le laboratoire d'Upsal en partant de la naphtaline dichlorée β nitrée, p. d. f. 92°.

Cette naphtaline trichlorée cristallise en aiguilles blanches, flexibles, aisément solubles dans l'acide acétique et dans l'alcool. Son point de fusion est à 131° (et non 129° comme l'avait d'abord indiqué l'auteur). L'action de l'acide nitrique sur cette naphtaline trichlorée ne donne aucune naphtaline nitrée. Néanmoins, l'auteur est parvenu à extraire des produits de la réaction un corps cristallisant en aiguilles fragiles et brillantes, d'un jaune foncé. Ce corps, qui, d'après une détermination faite sur une faible quantité de matière, contient 25 °/₀ Cl, semble être une naphtaquinone dichloronitrée, $C^{10}H^3AzO^2Cl^2O^2$, qui contient 26,1°/₀Cl. L'oydation de la naphtaline trichlorée β par l'acide azotique, en tubes fermés, donne naissance à un acide phtalique dichloré, dont l'anhydride est bien cristallisé et qui contient 29,45°/₀ de chlore ; la formule $C^8H^4Cl^2O^4$ en exige 30,21°/₀. Ce fait prouve que des trois atomes de chlore contenus dans la naphtaline trichlorée δ, deux se trouvent dans une moitié de la molécule et le troisième dans l'autre moitié.

Deux des atomes de chlore de la naphtaline trichlorée δ se trouvent dans la même position que dans :

1° La naphtaline dichlorée β (p. d. f. 68°);

2° La naphtaline dichlorée γ (p. d. f. 107°) ;

3° La naphtaline dichlorée ς (p. d. f. 83°).

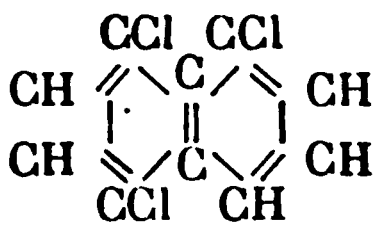
La naphtaline dichlorée β a été obtenue par l'auteur (*Bull.* t. XXVI, p. 561) à l'aide du nitronaphtol α, dans lequel, d'après M. Liebermann, les groupes AzO^2 et OH occupent la position α.

La naphtaline dichlorée γ a été obtenue par M. Cleve à l'aide de l'acide nitronaphtyle-sulfureux α (t. XXVI, 540), et elle contient, en conséquence, aussi les deux atomes Cl dans la position α.

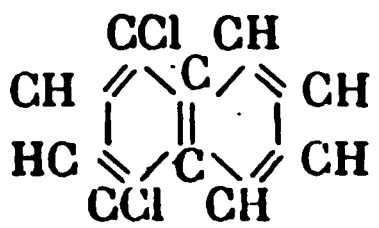
Il est évident d'après cela que les trois atomes de chlore occu-

pent dans la naphtaline trichlorée δ la position α, et que les deux atomes de chlore dans la naphtaline dichlorée ς occupent la même position α.

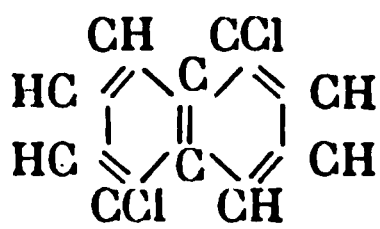
La transformation de la naphtaline trichlorée en acide phtalique dichloré prouve, comme je l'ai déjà remarqué, que 2at. de Cl se trouvent dans une moitié de la molécule de la naphtaline et le troisième dans l'autre. L'auteur formule ces dérivés de la manière suivante :



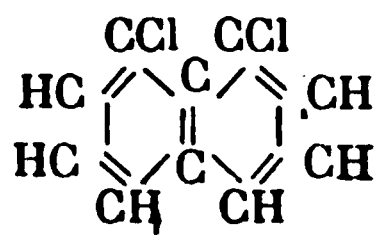
Naphtaline trichlorée α.



Naphtaline dichlorée β.
point de fusion 68°.



Naphtaline dichlorée γ.
point de fusion 107°.



Naphtaline dichlorée ς
point de fusion 83°.

L'auteur adopte pour la position α les points les plus rapprochés des atomes centraux de carbone. M. Wichelhaus et M. Cleve ont supposé que cette position correspond aux dérivés β (1).

Ces trois naphtalines dichlorées correspondent aux différentes séries des dérivés bisubstitués de la naphtaline.

A la série de la naphtaline dichlorée β appartiennent le nitronaphtol α (p. d. f. 164°); la chloronitro-naphtaline (p. d. f. 85°); la nitro-naphtylamine α (p. d. f. 191°); l'hydronaphtoquinone (p. d. f. 176°) ; l'acide naphtionique (Cleve).

A la série de la naphtaline dichlorée γ appartiennent : les naphtalines dinitrée et diamidée α; la naphtaline dibromée (p. d. f. 129°; Jolin, non encore publié); la naphtaline nitrée-amidée (p. d. f. 119°), les acides naphtylsulfureux nitrés et amidés α (Cleve); la dioxynaphtaline α (Cleve).

A la série de la naphtaline dichlorée ς; la naphtaline dinitrée β et diamidée β; la chloronaphtylamine (p. d. f. 94°, Atterberg).

Comme on l'a déjà remarqué, M. Liebermann a prouvé l'existence de deux positions α dans la molécule de la naphtaline. M. Cleve a

(1) Je suis d'accord aujourd'hui avec M. Atterberg sur le sens des dénominations α et β. — Note de M. Cleve.

démontré celle d'une troisième position α α. M. Atterberg établit de la manière suivante l'existence de la quatrième :

La chloronaphtaline α donne deux chloronaphtalines dinitrées isomériques, qui produisent avec PCl^5 toutes les deux la même naphtaline trichlorée β. S'il n'existait pas plus de 3 positions α α, l'existence de ces deux isomères serait impossible.

Sur la constitution des dérivés α de la naphtaline; par M. A. ATTERBERG.

Pour contrôler les théories développées dans le mémoire précédent, l'auteur a essayé de transformer la naphtaline dichlorée β (p. d. f. 67-68°) en acide phtalique, par l'ébullition avec de l'acide azotique (1,3 de densité). Il a obtenu ainsi un acide dichlorophtalique, dont l'anhydride fond à 185-186° et cristallise en aiguilles brillantes.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	43,50	44,24
H.....	1,61	0,92
Cl.....	32,39	32,72

Cet acide est probablement identique avec celui que l'auteur a obtenu en partant de la naphtaline trichlorée (*voyez* la note précédente).

L'auteur a traité la naphtaline dichlorée γ (p. d. f. 107°) par l'acide azotique et il a obtenu ainsi un acide phtalique chloronitré $C^6H^2Cl.AzO^2.(CO^2H)^2$ dont il a analysé le sel potassique, qui constitue de grands cristaux bien formés et qui se décompose au-dessus de 300° avec explosion.

	Trouvé.	Calculé.
Potasse.....	24,47	24,31
Chlore.....	10,97	11,03
Azote.....	4,18	4,35

D'après l'auteur, le même acide monochlorophtalique semble se former par l'oxydation du tétrachlorure de dichloronaphtaline γ (non encore décrite) et par l'oxydation de la chloronaphtaline α par l'acide azotique. La formation d'un acide phtalique ne contenant qu'un atome Cl est d'accord avec la formule de la naphtaline dichlorée γ donnée dans le mémoire précédent.

L'auteur a décrit dans ce mémoire une naphtylamine mono-

chlorée, qu'il a essayé de transformer en naphtaline dichlorée ς. Il l'a obtenue par la naphtaline dichlorée-γ-nitrée, qu'on peut transformer en naphtaline trichlorée δ; comme on l'a établi, cette dernière contient les atomes de chlore dans la même position que les naphtalines dichlorées β, γ et ς. Il est évident d'après cela que cette naphtylamine chlorée doit correspondre aux naphtalines dichlorées β ou ς. Pour le prouver, l'auteur a essayé d'obtenir une naphtylamine monochlorée correspondant à la naphtaline dichlorée β.

Il a réduit la naphtaline monochlorée et mononitrée, fusible à 85°, qu'on obtient par la naphtaline monochlorée α et qui donne avec PCl^5 la dichloronaphtaline β, et il a obtenu ainsi un chlorhydrate, $C^{10}H^6ClAzH^2+HCl$.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	55,95	56,08
H.....	4,49	4,21
Cl (hors du radical)...	16,67	16,58

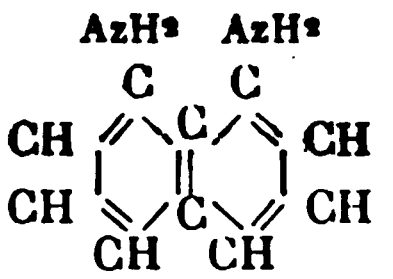
La base libre s'oxyde aisément à l'air, elle possède la même odeur que la naphtylamine α et son point de fusion est à 85-86°.

Cette chloronaphtylamine est ainsi bien différente du corps décrit dans le mémoire précédent. La constitution de $C^{10}H^6Cl^2$ ς est ainsi établie.

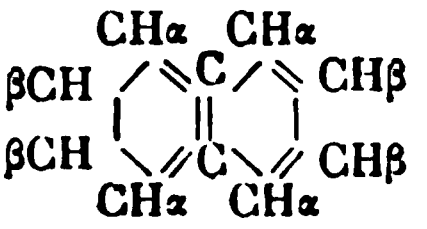
L'existence de 4 positions α α dans la molécule de la naphtaline est un contrôle de la formule symétrique, que M. Græbe a proposée pour cet hydrocarbure. Quant à la signification des positions α et β, M. Wichelhous (1870) et M. Liebermann (1873) avaient admis primitivement que deux α α dans la même moitié de la molécule sont dans la position *ortho*. Mais les recherches récentes ayant rendu probable la position *para* des deux atomes d'oxygène dans la quinone, M. Liebermann a été amené à admettre la relation *para* pour les positions α α dans le même noyau benzique. M. Atterberg trouve une confirmation de cette manière de voir dans l'existence des dérivés, obtenus par M. Aguiar en 1874, des naphtalines dinitrée et diamidée β. Ce chimiste est parvenu à obtenir un corps $C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}AzH\\Az\end{matrix}\right\}Az$.

La naphtylène-diamine β ressemble sous ce rapport à la phénylène-diamine *ortho*. D'après M. *Ladenburg* les dérivés *ortho* donnent seuls de pareils dérivés condensés. La naphtaline dinitrée β contient les groupes AzO^2 dans des moitiés différentes de

la molécule, ce qui rend probable que la constitution de la naphtylène-diamine doit être représentée par la formule :



La naphtylène-diamine est un dérivé αα, d'où il suit que les positions α et β sont représentées par le schema :



ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'acide trichlorobutyrique; par M. C. GARZAROLLI-THURNLAK (1).

L'auteur avait cherché à obtenir l'acide tétrachlorobutyrique par l'action du chlore et de l'eau sur le chloral crotonique, mais le produit de la réaction fut de l'acide trichlorobutyrique, résultat qu'il serait difficile d'expliquer si M. Pinner n'avait reconnu récemment (t. XXVI, p. 183) que le chloral crotonique est réellement du chloral butylique; sa transformation en acide trichlorobutyrique est le résultat d'une oxydation.

Le chloral crotonique devrait pouvoir fixer HCl pour donner l'aldéhyde butylique tétrachlorée. Or l'action de l'acide chlorhydrique à 100° est nulle. Ces expériences confirment donc les derniers résultats obtenus par M. Pinner.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 181. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1209.

Chauffé à 100° avec une lessive de potasse, l'acide trichlorobutyrique, dérivé du chloral butylique, se transforme en *acide dichlorocrotonique*. Celui-ci se sublime en aiguilles soyeuses et parait être différent de celui que M. Gottlieb a obtenu en traitant de même l'acide trichlorobutyrique dérivé de l'acide citraconique (t. XXV, p. 566).

Sur quelques glycérates; par le même (1).

L'acide glycérique a été préparé par la méthode de M. Debus.

Glycérate de cuivre $(C^3H^5O^4)^2Cu$. — Une solution bouillante de glycérate de plomb fut traitée par une quantité équivalente de sulfate de cuivre; le liquide fut filtré et concentré. Le glycérate de cuivre forme des cristaux brillants, d'un bleu d'azur, assez peu solubles dans l'eau froide; l'alcool le précipite de sa solution aqueuse sous la forme d'une poudre cristalline bleu clair. La potasse n'en précipite qu'incomplétement l'oxyde de cuivre. Une ébullition prolongée avec l'eau le décompose avec dépôt d'oxydule de cuivre.

Glycérate de manganèse $(C^3H^5O^4)^2Mn+H^2O$. — Il a été obtenu comme le sel de cuivre et forme de petits cristaux durs et brillants, quelquefois groupés sphériquement. Il est soluble dans l'eau froide et dans l'alcool faible. Il perd H^2O sur l'acide sulfurique. Chauffé au delà de 100°, il se transforme en un sel couleur fleur de pêcher, qui renferme $^1/_2 H^2O$; à 120°, il fond en se décomposant.

Glycérate de strontium $(C^3H^5O^4)^2Sr$, obtenu par saturation directe. — Il se dépose de sa solution alcoolisée en cristaux mamelonnés peu solubles dans l'eau froide.

Glycérate de magnésium $(C^3H^5O^4)^2Mg+3H^2O$. — Il se dépose de sa solution concentrée en petits cristaux étoilés, efflorescents, solubles dans l'eau froide et un peu dans l'alcool.

Les sels de nickel et de cobalt ne paraissent pas être cristallisables.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 190.

Sur le chlorhydrate de glucosamine; par M. G. LEDDERHOSE (1).

De la chitine, purifiée par les procédés ordinaires, fut chauffée pendant une heure avec de l'acide chlorhydrique concentré. Par l'évaporation de la solution noirâtre, il se déposa de petits cristaux brillants mélangés d'une masse amorphe noire qu'on peut séparer par l'alcool absolu. Une autre portion de chitine fut traitée de même, mais avec addition d'étain, qui fut ensuite séparé par l'hydrogène sulfuré; on évita ainsi complétement la production du corps noir. Les cristaux, dont le rendement est de 40 °/₀ environ de la chitine employée, présentent la composition du chlorhydrate de glucosamine :

$$COH.(CH.OH)^4.CH^2.AzH^2+HCl.$$

Ces cristaux sont incolores et brillants, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Leur solution est acide et sucrée; elle est brunie par les alcalis. Additionnée de soude et de sulfate de cuivre, elle se colore en bleu foncé et laisse déposer de l'oxydule de cuivre lorsqu'on chauffe. Le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de glucosamine est $(\alpha)_D=70,6$. Ce sel est fermentescible. La glucosamine libre est difficile à purifier ; sa réaction est alcaline.

L'auteur avait en premier lieu observé la formation du chlorhydrate de glucosamine par l'action de HCl concentré et chaud sur les pattes de homard.

Sur la préparation de l'acide lévulinique et sur le sucre de caragheen; par M. Fr. BENTE (2).

Aux substances susceptibles de fournir l'acide lévulinique, (t. XXIV, p. 388) l'auteur ajoute la gomme arabique lévogyre. Dans sa précédente note l'auteur avait signalé un lévulinate isomérique d'argent; cette isomérie n'existe pas et le lévulinate en question n'était qu'un sel impur.

Le sucre contenu dans la mousse Caragheen réduit les sels d'argent et de cuivre. Il est inactif sur la lumière polarisée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1200.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1157.

Sur la glycyrrhétine ; par MM. P. WESELSKY et R. BENEDIKT (1).

La glycyrrhétine, qui est le produit de dédoublement de la glycyrrhizine, fournit de l'acide paroxybenzoïque par sa fusion avec la potasse.

Sur le produit d'oxydation du glycogène par le brome, l'oxyde d'argent et l'eau ; par M. R.-H. CHITTENDEN (2).

Une solution aqueuse de 1 p. glycogène $C^6H^{10}O^5$ fut chauffée en tubes scellés avec 3 p. de brome jusqu'à décoloration ; la solution fut concentrée, de nouveau étendue d'eau et traitée par l'oxyde d'argent pour éliminer le brome, puis par l'hydrogène sulfuré pour précipiter l'argent dissous. Le liquide ainsi obtenu renferme un acide que l'auteur nomme *acide glycogénique* et qu'il a purifié en le transformant en divers sels dont l'analyse a conduit pour l'acide à la formule $C^6H^{12}O^7$. La comparaison de cet acide avec les acides gluconique (t. XIV, p. 264) et dextronique (t. XVII, p. 415) montre qu'il n'en diffère pas plus que ces deux acides entre eux ; il ne diffère pas davantage de l'acide que fournissent l'amidon et le paramilon dans les mêmes circonstances (t. XXII, p. 369).

Le *sel de baryum* $(C^6H^{11}O^7)^2Ba+3H^2O$ cristallise en prismes volumineux et brillants, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, perdant $2H^2O$ sur l'acide sulfurique et le reste à 100°.

Les *sels de cadmium* et de *cobalt* sont gommeux ; celui de *manganèse* $(C^6H^{11}O^7)^2Mn$ est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et cristallisable en aiguilles microscopiques.

Le *sel de plomb* est un précipité gélatineux qui a pour composition $C^6H^8Pb^2O^7$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1158.
(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 201.

Oxydation des acétamines aromatiques par le permanganate potassique; par M. A.-W. HOFMANN (1).

Le permanganate de potassium agit sur l'aniline en enlevant de l'hydrogène au groupe AzH^2 et en soudant les résidus de deux molécules, de manière à donner l'azobenzide. Il agit de même sur la toluidine et sur la xylidine. Mais comment se comportera cette base dans son dérivé acétylé ?

L'oxydation de l'acétoxylide, suivant qu'elle s'étend, ou non, à un ou deux groupes méthyliques et au groupe acétyle peut donner un des quatre acides suivants :

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}COOH\\CH^3\\AzH.C^2H^3O\end{array}\right. \qquad C^6H^3\left\{\begin{array}{l}COOH\\CH^3\\AzH^2\end{array}\right.$$

Acide acétamidotoluique. Acide amidotoluique.

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}COOH\\COOH\\AzH.C^2H^3O\end{array}\right. \qquad C^6H^3\left\{\begin{array}{l}COOH\\COOH\\AzH^2\end{array}\right.$$

Acide acétamidophtalique. Acide amidophtalique.

Lorsqu'à une solution concentrée d'acétoxylide (fusible à 127-128°) on ajoute une solution concentrée de permanganate jusqu'à ce que celui-ci ne se décolore plus que lentement, on obtient dans la liqueur filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique, un précipité cristallin, qui paraît être un mélange de deux acides.

Si à la solution du produit oxydé on ajoute du sulfate de cuivre, on obtient un précipité bleu clair et une solution bleue renfermant un autre sel, dont l'acide peut être précipité par HCl.

Le sel de cuivre insoluble, décomposé par H^2S, fournit un acide cristallisé, très-peu soluble dans l'eau, même bouillante, soluble dans l'alcool. Il forme de petits cristaux blancs, fusibles à 270-280° en s'altérant. C'est l'acide *acétamidophtalique* $C^{10}H^9AzO^5$.

L'auteur n'a pas réussi à enlever le groupe acétyle à cet acide. Il a aussi cherché, mais vainement, en poussant l'oxydation moins loin, à obtenir l'acide acétamidotoluique; il a bien obtenu ainsi un acide différent du précédent, mais dont la nature n'a encore pu être établie.

Si l'on traite de même l'acétoluide fusible à 145°, on obtient un

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1209.

acide précipitable par le sulfate de cuivre, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et cristallisable en belles aiguilles. Cet acide, qui fond à 250° en s'altérant, est l'*acide acétoparatoluique* $C^6H^4\begin{cases}COOH\\AzH.C^2H^3O.\end{cases}$

Le *sel d'argent* $C^6H^4\begin{cases}CO^2Ag\\AzH.C^2H^3O\end{cases}$, obtenu par double décomposition avec le sel ammoniacal, cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles déliées.

Cet acide est isomérique avec l'acide hippurique ainsi qu'avec l'acide que fournit l'acide métamidobenzoïque par l'action du chlorure d'acétyle. L'acide chlorhydrique le dédouble aisément à chaud en acide acétique et acide paramidobenzoïque, fusible à 186-187°.

La transformation des acétamines aromatiques en acides amidés, par oxydation, paraît être générale; elle est seulement accompagnée d'une perte notable de matière par suite d'une oxydation totale d'une partie du produit.

Sur la préparation de l'hydroquinone; par MM. P. WESELSKY et J. SCHULER (1).

Si l'on fait passer un courant d'acide nitreux dans une solution éthérée de phénol refroidie à 0°, il se dépose des aiguilles d'azotate de diazophénol (t. XXIV, p. 203). Ce sel est facilement transformé en sulfate par sa dissolution dans l'acide sulfurique étendu de 2 volumes d'eau; l'addition d'alcool et d'éther en sépare, par un refroidissement convenable, le sulfate à l'état cristallisé. Décomposé par le chlorure de baryum, ce sulfate fournit le chlorhydrate. Ce diazophénol est identique avec celui que MM. Schmitt et Cook ont obtenu en partant de l'orthonitrophénol fusible à 110° (t. X, p. 462).

L'ébullition de la solution aqueuse de sulfate de diazophénol la colore en rouge; il se dégage de l'azote et il se sépare une résine brune, dont la formation n'a put être empêchée. Il devrait, dans cette réaction, se former un oxyphénol

$$C^6H^5Az^2O.H^2SO^4+H^2O=C^6H^6O^2+2Az+SO^4H^2,$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1159.

mais après la séparation de la résine, l'éther n'a enlevé que des traces du produit à la solution aqueuse.

Si, avant de faire bouillir, on ajoute 10 à 15 °/₀ d'acide sulfurique à la solution aqueuse, celle-ci se colore encore par l'ébullition, mais il ne se sépare pas de résine. La solution, refroidie et agitée avec de l'éther, cède à ce dissolvant un corps qui n'est autre que l'hydroquinone.

Le sulfate de diazophénol fournit ainsi 46 °/₀ d'hydroquinone, au lieu de 50 °/₀ qu'exige la théorie; seulement pour obtenir ce rendement, il faut répéter 5 fois au moins l'ébullition de la solution et l'agitation avec l'éther.

Pour purifier l'hydroquinone ainsi obtenue, on précipite la petite quantité de résine qui l'accompagne par l'acétate de plomb, on enlève l'excès de plomb à la liqueur filtrée par H^2S et on agite avec de l'éther.

Sur la forme cristalline, la densité et le volume moléculaire de l'oxysulfobenzide; par M. J. ANNAHEIM (1).

Pour obtenir l'oxysulfobenzide bien cristallisée, l'auteur la dissout jusqu'à saturation dans l'acide acétique cristallisable bouillant et maintient ensuite la solution pendant longtemps dans un bain-marie à 100°, puis laisse refroidir le plus lentement possible. L'oxysulfobenzide cristallise ainsi en prismes volumineux orthorombiques, présentant les faces $g^1, g^3, p, b^{1/2}$. Angles $b^{1/2} b^{1/2} = 139°40'$ et $127°30'$; $g^3 g^3 = 65°20'$. Rapport des axes $= 0,53419 : 1,2829 : 1$. — Densité à 15° — 1,3663; volume moléculaire déduit de la densité = 182,9, volume moléculaire déduit de la formule $\left.\begin{matrix}C^6H^4OH\\C^6H^4OH\end{matrix}\right\}SO^2 = 182,8$. Cette coïncidence a conduit l'auteur à déterminer le volume moléculaire de quelques dérivés de l'oxysulfobenzide :

	Densité.	Vol. moléc.
Tétrachloroxysulfobenzide.....	1,774 à 16°	218,2
Tétrabromoxysulfobenzide.....	2,3775 à 17°	238
Tétra-iodoxysulfobenzide	2,7966 à 19°	269,5

Le volume moléculaire de Cl, Br, I libres est 25,5 ; celui déduit des densités ci-dessus pour les mêmes halogènes combinés est

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1148.

égal au volume normal multiplié par 0,6 pour le chlore; par 0,8 pour le brome et par 1,2 pour l'iode.

Il reste à voir si le rapport se poursuit dans d'autres dérivés halogénés.

Action du brome sur l'essence de moutarde phénylique; par MM. B. PROSKAUER et Eug. SELL (1).

Le brome agit sur l'essence de moutarde phénylique (isosulfocyanate de phényle) tout autrement que le chlore (t. XXIII, p. 466).

Si l'on ajoute son poids de brome à de l'isosulfocyanate de phényle, dissous l'un et l'autre dans du chloroforme, le mélange s'échauffe et, après quelques heures, il se sépare une masse cristalline d'un rouge orange foncé. Ce corps est peu soluble dans le chloroforme; l'eau, l'alcool, l'acide acétique le décomposent. Sa composition répond assez sensiblement à la formule $C^{14}H^{10}Az^2S^3Br^2$ que viennent du reste confirmer ses réactions. Il se forme en même temps de l'isocyanure de phényle, de sorte que la réaction du brome peut se formuler par l'équation :

$$3(C^6H^5AzCS)+Br^2=C^{14}H^{10}Az^2S^3Br^2+C^6H^5AzC.$$

Quant à la constitution du corps rouge, elle est exprimée par la formule :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}Az{=}C\text{-}SBr \\ \qquad\qquad\quad >S \\ C^6H^5\text{-}Az{=}C\text{-}SBr \end{array}.$$

L'action de l'eau est très-vive à 100°; il se dégage de grandes quantités de CO^2 et de H^2S et il reste en solution du bromhydrate d'aniline et le bromhydrate d'une autre base. De plus, au premier moment, il se sépare un corps résineux; celui-ci cristallise dans l'alcool en longues aiguilles blanches, qui constituent la base de ce dernier bromhydrate. Cette base a pour composition C^6H^5AzO, de sorte que l'action de l'eau sur le corps rouge est exprimée par l'équation :

$$C^{14}H^{10}Az^2S^3Br^2+5H^2O=C^6H^5AzO+C^6H^5AzH^2+2HBr+3H^2S+2CO^2.$$

Les cristaux blancs sont peu solubles dans l'eau froide, solubles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1262.

dans l'eau bouillante et dans l'alcool; ils fondent à 156°. Le chloroplatinate forme de beaux cristaux. Les auteurs poursuivent l'étude de ce corps.

L'alcool bouillant agit beaucoup plus énergiquement que l'eau; il se dégage du bromure d'éthyle et de l'acide bromhydrique. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles d'un jaune de soufre ayant pour composition $C^{14}H^{10}Az^2S^3$. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'acool froid, fusibles à 152°. L'acide acétique cristallisable donne naissance au même produit.

Une digestion prolongée des cristaux jaunes avec l'alcool leur fait perdre H^2S et SO^2; l'acide chlorhydrique concentré les décompose à 200° en produisant CO^2, SO^2, H^2S et de l'aniline. L'amalgame de sodium les réduit en solution alcoolique, en produisant de l'aniline et du mercaptan, en même temps qu'une résine qui n'a pu être purifiée.

Le cuivre en poudre transforme de nouveau partiellement ce produit en isosulfocyanate de phényle, accompagné d'isocyanure. L'hydrate de plomb le transforme en diphénylurée.

Les eaux-mères des cristaux jaunes renferment encore la base C^6H^5AzO.

Les auteurs ont tenté, mais vainement, la synthèse du corps jaune par l'action du soufre dissous dans le sulfure de carbone sur la carbodiphénylimide

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}Az \\ C^6H^5\text{-}Az /\!/ \end{matrix} C + CS^2 + S = \begin{matrix} C^6H^5\text{-}Az{=}C\text{—}\ S \\ \qquad\qquad >S\ | \\ C^6H^5\text{-}Az{=}C\text{—}\ S \end{matrix}$$

Pensant que le corps jaune renferme peut-être 2 atomes d'hydrogène de plus, les auteurs ont alors essayé de le produire par l'action de H^2S sur l'isosulfocyanate de phényle. Le produit qu'ils ont obtenu ainsi est la sulfocarbanilide, formée par fixation de H^2S et par élimination de CS^2.

Action de la potasse alcoolique sur les essences de moutarde; par M. Rob. SCHIFF (1).

L'auteur a reconnu que les essences de moutarde produisent par l'action de la potasse alcoolique des éthers sulfocarbamiques

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1316.

qui sont identiques avec ceux que M. Hofmann en a obtenus par l'action de l'alcool absolu, à 110° en tubes scellés.

Si l'on ajoute une solution alcoolique de potasse à de l'isosulfocyanate de phényle, le mélange s'échauffe et fournit après quelque temps de fines aiguilles. On neutralise par l'eau acidulée et l'on évapore à cristallisation. On obtient ainsi un corps fusible à 65° et ayant pour composition :

$$CS<^{O\text{-}C^2H^5}_{AzH.C^6H^5}.$$

L'isosulfocyanate d'allyle fournit des résultats analogues et la réaction est si vive que le mélange entre en ébullition.

Action du chloroforme sur les phénols, notamment sur les oxyacides aromatiques en solution alcoolique; par **MM. C. REIMER et F. TIEMANN** (1).

Les auteurs ont montré récemment (t. XXVII, p. 121) que l'action du chloroforme sur le phénol, en présence d'un alcali, donne naissance à deux aldéhydes isomériques, l'aldéhyde salicylique et l'aldéhyde paroxybenzoïque, ainsi qu'à une matière rouge qu'ils ont reconnu être l'acide rosolique.

Ils ont étendu ces recherches à d'autres phénols : les divers crésylols par exemple leur ont fourni les homologues des aldéhydes précédentes; la pyrocatéchine a donné de l'aldéhyde protocatéchique, fusible à 150°; la résorcine, une aldéhyde cristallisée, fusible à 134-135°; le guajacol, de la vanilline et un isomère. Les auteurs reviendront ultérieurement sur ces expériences ainsi que sur celles qui ont trait à l'orcine, au thymol, à l'eugénol, etc. Ils rendent compte dans le présent mémoire de l'action du chloroforme sur les phénols acides, tels que l'acide salicylique.

Action du chloroforme sur l'acide salicylique. — On a fait bouillir au réfrigérant ascendant 14 p. d'acide salicylique avec 25 p. de soude solide, dissoute dans 50 p. d'eau, et 15 p. de chloroforme. Après 5 à 6 heures d'ébullition, le tout a été traité par 6 à 8 fois son poids d'eau, acidulé d'acide chlorhydrique et agité avec de l'éther : celui-ci dissout le précipité jaune d'abord

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1268.

formé. La solution éthérée, concentrée par la distillation, est ensuite agitée avec une solution aqueuse de bisulfite de sodium, qui dissout les aldéhydes formées et ne laisse dans l'éther que l'excès d'acide salicylique et des produits résineux.

La solution de bisulfite, décomposée par l'acide sulfurique étendu, fournit un précipité cristallin qu'on lave à l'eau froide et qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 248-249° (non corrigé), à peu près insolubles dans l'eau froide et dans le choroforme, peu solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, facilement solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant.

Ce corps a pour composition $C^8H^6O^4$ et représente l'*acide paraldéhydosalicylique* $C^6H^3\left\langle\begin{matrix}COOH\\OH\\COH\end{matrix}\right.$. Il est coloré en rouge cerise par le chlorure ferrique; chauffé avec précaution il peut être sublimé. Il décompose les carbonates et se combine aux bisulfites; c'est donc à la fois un acide et une aldéhyde. Le sel de calcium est très-soluble et se prend en masse cristalline lorsqu'on évapore sa solution presque à sec. Distillé avec un excès de chaux, ce sel fournit de l'aldéhyde paroxybenzoïque, ce qui indique que le groupe aldéhydique occupe la position *para* par rapport à l'hydroxyle phénolique de l'acide aldéhydosalicylique.

Acide ortho-aldéhydosalicylique.— Il se trouve dans la solution qui a laissé déposer le composé *para* et peut être enlevé par l'éther. La solution éthérée l'abandonne sous la forme d'une masse cristalline blanche, beaucoup plus soluble que le dérivé *para* et qu'on purifie par cristallisation. Il se dépose de sa solution aqueuse, saturée à l'ébullition, en aiguilles feutrées fusibles à 166° (non corrigé) et sublimables. Sa solution est colorée en jaune par la soude et en rouge par Fe^2Cl^6. Distillé avec un excès de chaux, son sel calcique, qui est très-soluble, fournit de l'aldéhyde salicylique; le groupe CHO occupe donc, dans cet acide aldéhydosalicylique, la position *ortho* par rapport à OH.

La réaction du chloroforme sur l'acide salicylique en présence de la soude est représentée par l'équation :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COONa\\ONa\end{matrix}\right. + 3NaHO + CHCl^3 = C^6H^3\left\langle\begin{matrix}COONa\\ONa\\COH\end{matrix}\right. + 3NaCl + 2H^2O.$$

Action du chloroforme sur l'acide paroxybenzoïque. — L'opération a eu lieu comme pour l'acide salicylique. La combinaison produite par les aldéhydes formées dans la réaction, étant décomposée par un très-léger excès d'acide sulfurique étendu et chauffée dans un courant de vapeur d'eau jusqu'à expulsion de tout SO^2, abandonne des aiguilles d'un jaune grisâtre, constituant l'acide ortho-aldéhydo-oxydracylique ; l'eau-mère d'où se sont déposés ces cristaux renferment une autre aldéhyde, qu'on isole par l'éther et qui est de l'aldéhyde paroxybenzoïque.

Acide ortho-aldéhydo-oxydracylique $C^6H^3\left\langle\begin{matrix}COOH\\OH\\COH\end{matrix}\right.$.—On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en cristaux arborescents jaune clair, fusibles à 243-244° (non corrigé) et sublimables en longues aiguilles blanches. Cet acide est peu soluble dans le chloroforme et dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. La soude colore sa solution en jaune et le chlorure ferrique en rouge brique. Son sel de calcium, qui est peu soluble, donne par la distillation sèche de l'aldéhyde salicylique et une petite quantité de phénol. Ce résultat fait voir que les groupes COH et OH occupent les mêmes positions que dans l'aldéhyde salicylique.

Aldéhyde paroxybenzoïque.—Elle a été identifiée par l'analyse, le point de fusion (115-116°) et la couleur bleu violet qu'elle donne avec le chlorure ferrique. Sa formation s'explique par l'équation :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COONa\\ONa\end{matrix}\right. + CHCl^3 + 4NaHO = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COH\\ONa\end{matrix}\right. + CO^3Na^2 + 3NaCl + 2H^2O.$$

Ainsi, l'acide paroxybenzoïque ne fournit qu'un seul acide aldéhydique par l'action du chloroforme et cet acide est un dérivé de l'aldéhyde salicylique; en outre il se produit de l'aldéhyde paroxybenzoïque par substitution de COH à COOH, qui occupe la position *para*.

Action de CCl^4 sur le phénol en solution alcaline : formation d'acides salicylique et paroxybenzoïque ; par **MM. C. REIMER et F. TIEMANN** (1).

Si l'action de CCl^4 sur le phénol est analogue à celle du chloroforme, elle doit conduire à des oxacides; c'est ce que l'expé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1285.

rience a confirmé. Mais la réaction est très-lente si l'on opère en présence de l'eau ; elle s'accomplit, au contraire, facilement en présence de l'alcool.

On dissout 28 p. de soude dans aussi peu d'eau bouillante que possible et on étend cette solution d'alcool jusqu'à ce que le tétrachlorure de carbone n'y produise plus de trouble. On y ajoute alors 10 p. de phénol cristallisé et 17 p. CCl^4 et l'on chauffe à 100° en tubes scellés. Le produit de la réaction, qui ne doit pas être noir, est dissous dans 10 fois son poids d'eau, et la solution est évaporée au bain-marie pour expulser l'alcool et l'excès de CCl^4. On filtre pour séparer les matières résineuses et on précipite par HCl. Le précipité cristallin donne avec le chlorure ferrique la réaction de l'acide salicylique.

Pour séparer cet acide de ses isomères qui ont pu se former en même temps, il fut épuisé par le chloroforme bouillant, qui dissout l'acide salicylique. Il resta ainsi un abondant résidu ne présentant plus la réaction du chloroforme et offrant tous les caractères de l'acide paroxybenzoïque.

Le point de fusion, 210°, semble indiquer la présence d'un peu d'acide métoxybenzoïque.

La solution chloroformique fournit l'acide salicylique, facile à purifier.

La réaction a lieu d'après l'équation :

$$C^6H^5.ONa + CCl^4 + 5NaHO = C^6H^4 < \begin{matrix} COONa \\ ONa \end{matrix} + 4NaCl + 3H^2O.$$

Le résultat n'est pas différent si l'on remplace la soude par la potasse, si ce n'est qu'il se produit une résinification plus abondante.

L'action du tétrachlorure de carbone sur les phénols est donc semblable à celle du chloroforme, avec cette différence que l'on obtient des acides au lieu d'aldéhydes.

Sur la constitution des combinaisons coniféryliques et vanilliques ; par MM. F. TIEMANN et Benno MENDELSOHN (1).

M. Tiemann a établi que les termes de la série coniférylique sont des dérivés du phénylpropylène et que ceux de la série va-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1278.

nillique dérivent du toluène. En outre, tous ces produits sont des dérivés de l'acide protocatéchique (acide benzoïque bihydroxylé) $C^6H^3\left\langle\begin{matrix}COOH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$; seulement la position respective des groupes OH ou de leurs remplaçants reste encore à déterminer.

A la série protocatéchique appartiennent certains produits d'oxydation de la narcotine ; ainsi l'acide hémipinique représente un acide diméthylprotocatéchique carboxylé ; l'acide opianique, le dérivé aldéhydique correspondant ou bien une diméthylvanilline carboxylée, etc. (Beckett et A Wright.)

L'introduction des groupes CO^2H ou COH dans un acide benzoïque hydroxylé et méthoxylé doit conduire aux acides hémipiniques ou à des isomères. Si le chloroforme agit sur les oxyacides aromatiques comme sur les phénols, on arrivera ainsi à introduire un groupe aldéhydique dans l'acide benzoïque hydroxylé méthoxylé. C'est ainsi que l'acide vanillique doit donner une combinaison très-voisine de l'acide opianique.

On a chauffé pendant 5 à 6 heures, au réfrigérant ascendant, 1 molécule d'acide vanillique pur avec 1 molécule de chloroforme et 5 molécules de soude dissoute dans deux fois son poids d'eau ; on a dissous le tout dans l'eau et on l'a acidulé d'acide chlorhydrique. On a obtenu ainsi une combinaison peu soluble et une solution contenant de la vanilline, facile à isoler par les procédés habituels ; cette vanilline est formée d'après l'équation

$$C^6H^3\left\langle\begin{matrix}COONa\\OCH^3\\ONa\end{matrix}\right. + 4NaHO + CHCl^3 = C^6H^3\left\{\begin{matrix}COH\\OCH^3\\ONa\end{matrix}\right. + 3NaCl + CO^3Na^2 + 2H^2O.$$

Le produit peu soluble formé en même temps, étant dissous dans l'éther et agité avec une solution de bisulfite de soude, cède à cette dernière une combinaison très-différente de la vanilline, car elle est beaucoup moins soluble dans l'eau. Quant à la solution éthérée, elle retient l'acide vanillique non modifié.

Le nouveau corps est isolé de sa combinaison avec le bisulfite par l'action de l'acide sulfurique étendu et agitation avec de l'éther. On le purifie ensuite par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en aiguilles soyeuses jaunâtres, fusibles à 221-222°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide.

Ce corps décompose les carbonates et se combine aux bisulfites alcalins ; c'est donc à la fois un acide et une aldéhyde et sa composition, qui est exprimée par la formule brute $C^9H^8O^5$, en fait *l'acide aldéhydovanillique*. Sa formation a lieu en vertu de l'équation

$$C^6H^3-\begin{cases}CO^2Na\\OCH^3\\ONa\end{cases} + 3NaHO + CHCl^3 = C^6H^2-\begin{cases}CO^2Na\\OCH^3\\ONa\\COH\end{cases} + 3NaCl + 2H^2O.$$

Les expériences de MM. Reimer et Tiemann, relatives à l'action du chloroforme sur les phénols, ont montré que, en général, on arrive à deux dérivés aldéhydiques isomères, le dérivé *para* et le dérivé *ortho ;* que cependant un phénol dans lequel la place *para* est déjà occupée, par exemple, l'acide paroxybenzoïque, ne donne qu'un seul dérivé aldéhydique, qui est le dérivé *ortho*. L'acide vanillique se comporte exactement comme l'acide paroxybenzoïque ; le groupe COOH doit donc, selon toute probabilité, y occuper la position *para*, et le groupe OCH^3 la position *méta*, par rapport au groupe OH. La vanilline est par suite de l'aldéhyde paroxybenzoïque métaméthoxylée.

La formation de la vanilline par le gaïcol réalisée par MM. Reimer et Tiemann, conduit à la même conclusion.

Le groupe aldéhydique occupant par conséquent dans l'acide aldéhydovanillique la position *ortho*, celui-ci est un dérivé de l'aldéhyde salicylique ; en effet, il donne les réactions carctéristiques des dérivés de ce corps ; arrosé de soude, il donne une solution jaune très-colorante ; sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge-violet.

Le remplacement du groupe OH par le groupe OCH^3 ne peut donc pas donner un corps identique avec l'acide opianique, celui-ci appartenant à la série protocatéchique. Après quelques autres considérations sur ces relations, les auteurs annoncent qu'ils poursuivent leurs recherches synthétiques sur les produits de dédoublement non azotés de la narcotine.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Bronze d'aniline; par M. O. FIORILLO (1).

On dissout dans 100 grammes d'alcool à 95 cent., chauffé au bain-marie, 10 grammes de rouge d'aniline, dit roséine, et 5 grammes de violet méthylé. On ajoute 5 grammes d'acide benzoïque et l'on fait bouillir durant quelques minutes, jusqu'à ce que la couleur verte du mélange ait pris une nuance d'un bronze doré.

La couleur ainsi produite est brillante et solide. Elle adhère facilement au papier, à la pâte à papier, au bois, au verre, au cuir, etc., et s'applique au pinceau.

Nouvelle matière colorante du phénol; par M. C. REICHL (2).

Lorsqu'on chauffe à 120-130° un mélange de 2 grammes de phénol, 2 grammes de glycérine et 3 grammes d'acide sulfurique, il devient successivement jaune, jaune rouge et rouge foncé. La masse refroidie est épaisse et soluble dans l'eau. L'addition d'acide chlorhydrique à la solution en précipite une matière colorante qui forme, après lavage et dessiccation, une poudre brun noir, soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'éther. Les alcalis colorent ce corps en rouge; la baryte, l'alumine, l'oxyde de plomb, etc., donnent des laques colorées. L'aniline le transforme en un corps rouge qui vire au violet par l'ammoniaque. Il teint la laine et la soie.

Le pyrogallol et le thymol donnent de même des matières colorantes.

Le thao, nouvelle matière pour apprêts (3).

Le thâo est la partie gélatineuse de certaines algues employées en Cochinchine et autres pays de l'extrême Orient. Son utilisation s'étend à diverses industries et son principal avenir paraît

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXI, p. 487.—Brevet américain.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1429.
(3) *Moniteur de la teinture*, 1876, p. 224.

être l'apprêt d'étoffes. Ce produit peut être retiré de certaines algues des côtes de Bretagne.

On a reproché jusqu'à ce jour au thâo de se dissoudre difficilement et de contenir un principe colorant jaune. Suivant les essais tentés par la Société industrielle de Rouen, ces inconvénients sont faciles à éviter. En faisant macérer le thâo pendant douze heures environ, la dissolution dans l'eau bouillante s'effectue en 10 ou 15 minutes. La solution tamisée et remuée jusqu'à complet refroidissement reste fluide au lieu de se prendre en gelée, ce qui permet de faire les apprêts à froid, sans nuire aux couleurs.

Quant au principe jaune, il s'élimine par une forte cuisson et se dépose en croûte insoluble sur les parois du vase. Le thâo ne se dissolvant qu'à chaud, l'humidité n'a aucune influence sur les étoffes qui en sont imprégnées ; enfin, les solutions de thâo ne moisissent pas. Le thâo est sans action sur les solutions de permanganate.

Des essais se font à Lyon pour l'apprêt des soieries et à Puteaux pour celui des étoffes de laine.

Enfin, le thâo paraît, d'après les tentatives de M. Houillion, devoir être employé pour la fabrication des baudruches.

Dégraissage des déchets de laine et de coton (1).

Ce procédé, breveté en Allemagne, consiste à mêler dans un tambour les déchets avec du plâtre bien sec et pulvérisé. Quand, par un contact prolongé, le plâtre a absorbé les parties grasses, on introduit le mélange dans un autre tambour portant des ouvertures par lesquelles s'échappe la plus grande partie du plâtre. Le reste est éliminé par battage sur une claie.

Réactif de la laine et du coton dans les fils et tissus mélangés par M. E. LIEBERMANN (2).

Ce réactif est la fuchsine additionnée d'un alcali dans le but de mettre en liberté la base incolore. Le fil ou tissu mélangé est plongé dans la liqueur filtrée puis lavé à l'eau. La couleur rouge

(1) *Moniteur de la teinture*, 1876, p. 225.
(2) *Moniteur de la teinture*, 1876, p. 233.

de la fuchsine apparaît de nouveau au contact de l'air, sur les fibres de laine, tandis que les fibres de coton, qui n'ont pas fixé la rosaniline, restent incolores et peuvent être facilement distinguées. L'emploi direct d'une solution colorée de fuchsine ne donne pas de résultats assez nets.

Sur la température et la composition des gaz des fours à outremer ; par M. Ferd. FISCHER (1).

Voici quelques-uns des résultats fournis par un four à briques (mise en train à six heures).

HEURE.	SO^2	CO^2	O.	Az.	Température.	OBSERVATIONS.
9 h. 30 m.	2,58	10,12	7,1	80,2	473°	Fumées blanches.
10 30	3,28	12,12	4,8	79,8	522	Le registre en partie fermé.
12 40	2,10	10,80	6,0	81,2	700	Idem.
2 50	2,27	12,63	3,0	82,1	—	L'entrée de l'air est supprimée.
3 47	2,95	13,05	2,1	81,9	733	L'arrivée de l'air est rétablie.
4 00	3,25	15,15	0,4	81,1	—	Après tisonnage. Dépôt de suie.
4 40	1,40	11,20	4,8	82,6	714	10 minutes après tisonnage.
5 45	0,34	2,56	16,3	80,8	668	Feu complétement tombé. Fermeture du four 1/4 d'heure après que le feu a été activé.
6 30	0,64	6,16	10,1	83,1	730	
12 heures plus tard..	0,01	1,69	17,9	80,4	627	Le four abandonné à lui-même après neuf heures, toutes ouvertures closes.

Des observations analogues, faites sur des fours à moufle, montrent que la température nécessaire pour la production de l'outre-

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXI, p. 468.

mer est de 700° environ. La température s'abaisse, comme il était permis de le prévoir, avec un trop grand accès de l'air et s'élève de nouveau lorsque l'on diminue l'arrivée de l'air, en entretenant régulièrement le feu. L'analyse du gaz fait voir que dans les fours à briques l'opération s'effectue plus rapidement que dans les fours à moufle. Déjà après deux à trois heures, il se produit un fort dégagement d'acide sulfureux (2 à 3 °/₀) dans le four à brique; après 10 heures la proportion de ce gaz s'abaisse à 0,5 °/₀ environ. Dans les fours à moufle, les gaz dégagés ne renferment pas, en général, plus de 0,5 °/₀ d'acide sulfureux. La grande dilution de ce gaz et son irrégularité ne permettent pas de l'utiliser dans les chambres de plomb. Tout au plus pourrait-on le condenser en partie par du coke mouillé; encore est-il douteux que l'on condensât ainsi les gaz fétides qui se dégagent au début de l'opération. L'utilisation du combustible est plus parfaite dans les fours à briques que dans les fours à moufle, comme cela ressort de la proportion d'acide carbonique produite dans les deux cas. (Ces gaz sont environ deux fois plus riches en CO^2 dans le premier cas que dans le second). Suivant une observation de M. Reinecke, 100 kilogrammes de produit exigent 146 kilogrammes de charbon de Westphalie dans le four à moufle et seulement 50 dans le four à briques.

La présence de l'oxyde de carbone ne se manifeste qu'exceptionnellement; il ne peut donc être question d'une influence des gaz réduceurs de l'opération.

Dorure et argenture du verre et de la porcelaine; par M. E. HANSEN (1).

On dissout du soufre dans de l'essence de lavande (*oleum lavand. spicæ*) jusqu'à consistance semi-fluide, on y mélange une solution éthérée de chlorure d'or ou de chlorure de platine, et l'on concentre de nouveau à une douce chaleur. La composition ainsi obtenue est appliquée au pinceau sur les surfaces à métalliser, après quoi on porte les objets dans un moufle où on les chauffe avec précaution jusqu'à ce que le soufre et les matières volatiles aient été éliminés. Il se forme ainsi un dépôt d'or ou de platine qu'on peut alors recouvrir d'une couche uniforme d'argent, d'or ou de platine par voie galvanique.

(1) *Polytechnisches Notizblatt*, t. XXXI, p. 287.

Noir d'aniline ne verdissant pas; par M. C.-F. BRANDT (1).

Pour éviter le verdissage des noirs d'aniline, il suffit de passer les pièces teintes en noir dans une dissolution faible de violet d'aniline. Pour les étoffes imprimées, on nettoie les fonds blancs au moyen du chlore et du savon bouillant. Le noir ainsi traité ne verdit plus, même par son immersion dans une solution d'acide sulfureux.

Solubilité de la soie dans une solution alcalino-glycérique de cuivre; par M. J. LŒWE (2).

Schlossberger a indiqué comme dissolvant de la soie la solution ammoniacale d'oxyde de nickel; Persoz, le chlorure de zinc, et Spiller, l'acide chlorhydrique concentré. La solution alcaline froide d'oxyde de cuivre dans la glycérine ne le cède en rien aux composés précédents. La solution de la soie s'effectue lentement avec des solutions très-étendues; dans les solutions moyennement concentrées, par contre, la soie se gonfle presque immédiatement et se dissout bientôt en donnant un liquide épais d'où l'acide chlorhydrique précipite la soie sous la forme d'une gelée blanchâtre et quelquefois la totalité du liquide se prend en gelée. Ce pouvoir dissolvant de la solution alcalino-glycérique de cuivre ne s'étend pas au coton, au lin et à la laine, ce qui permet de séparer ces fibres de la soie.

La soie teinte en noir par les sels de fer se dissout beaucoup plus difficilement et moins complétement. Mais si l'on fait digérer préalablement la soie chargée de fer avec un sulfure alcalin, et si l'on enlève alors par l'acide chlorhydrique le sulfure de fer formé, on arrive plus facilement à en opérer la dissolution. Les soies teintes par d'autres procédés ne présentent pas la même résistance à la dissolution.

La laine est colorée en noir par la solution alcalino-glycérique de cuivre, mais cette coloration est facilement enlevée par un bain acide.

(1) *Moniteur de la teinture*, 1876, p. 260. — Extrait du *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.*

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXII, p. 274.

Pour obtenir la solution glycérique de cuivre, on dissout 16 grammes de sulfate de cuivre pur dans 140 à 160cc d'eau distillée, on y ajoute 8 à 10 grammes de glycérine de 1,24 de densité, et on y verse goutte à goutte de la soude caustique jusqu'à ce que le précipité d'hydrate de cuivre soit redissous, puis l'on filtre. Cette solution se conserve sans altération. Il faut éviter un trop grand excès de soude.

Revue des brevets français.

110665. — *Balance liquométrique destinée à faire connaître le degré d'alcool des liqueurs.* — Colas-Ouvray, repr. par Petit; 10, avenue Saint-Germain, à Blois; 17 décembre.

C'est une balance de poche, dont un des plateaux est muni à son centre d'un godet contenant exactement un centilitre. Une échelle de proportion indique le degré correspondant au poids du liquide introduit dans le godet.

110709. — *Procédé pour tremper le verre.* — Meusel, repr. par Thirion, 96, boulevard Beaumarchais; 15 décembre.

La trempe a lieu dans un bain formé de glycérine et d'une décoction de plantes visqueuses. Le verre ainsi trempé est porté ensuite dans un fourneau légèrement chauffé.

110711. — *Perfectionnements dans la méthode et dans les appareils pour la fabrication du malt.* — Noback, repr. par Lecanu, 13, rue Gaillon; 15 décembre.

L'auteur revendique : 1° un appareil de germination, dont les étages augmentent successivement de largeur tandis que ceux de la touraille décroissent;

2° Des fonds à bascule composés d'auges tournant sur pivot;

3° Des germoirs en deux ou plusieurs sections dans une seule et même chambre.

110726. — *Appareil servant à la préparation de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux.* — Béroujon, chez Chardenet, 31, rue Saint-Pierre, à Lyon; 27 décembre.

Perfectionnements dans les appareils de distillation, construits en fonte émaillée.

110750. — *Procédés et appareil pour la conservation des bois.* — Weatherby, repr. par Desnos; 18 décembre.

On injecte le bois d'une solution de sulfite de chaux ou de baryte, maintenus dissous par un excès d'acide sulfureux sous pression. Ces sulfites restent alors dans le bois à l'état insoluble.

110770. — *Procédé de traitement chimique du laiton, par l'ammoniaque, le transformant en un autre métal dit* « ammonior ».— Grégoire, repr. par Chaumonnot, 31, rue de la Butte-Chaumont; 23 décembre 1875.

L'auteur expose le laiton dans une atmosphère saturée d'ammoniaque, puis le refond en lingots.

110780. — *Perfectionnements dans la fabrication de l'acier et des métaux fondus.* — Ponsard, repr. par Thirion; 20 décembre.

Les revendications portent : 1° sur la fabrication de l'acier et des métaux fondus, par l'insufflation d'air comprimé chaud dans le bain ; 2° sur la déphosphuration des fontes par la production de scories en quantités voulues et par l'adjonction de matières propres à la décarburation du métal.

110790. — *Mode de traitement des huiles, et notamment des huiles de colza, pour les rendre applicables à l'ensimage des laines.* — Alfroy et Jacob, 19, rue Joubert; 23 décembre.

On agite fortement de l'eau tenant 25 à 50 % d'huile avec 20 % d'une solution de 15 p. de gomme arabique ou de 20 p. de glucose dans 100 p. d'une eau, non calcaire, contenant environ 10 p. de sulfate de magnésie et 20 p. de silicate de potasse.

110847. — *Procédé de décomposition des roches alcalines, feldspathiques, métalliques, etc., et de transformation des sels qui en dérivent.* — Martin, 29, rue de Sévigné; 29 décembre.

Le procédé est basé sur l'attaque des roches par l'acide fluorhydrique ou les fluorures.

ERRATA.

Tome XXVII, p. 263, *lire* Pavlow *au lieu* de Paylow.

Page 266, ligne 16, *lire* magnésie *au lieu* de manganèse.

Page 324, ligne 7, *lire* « des acides sulfoconjugués » *au lieu* de « un acide sulfoconjugué. »

Page 325, dernière ligne : *supprimer les mots* « et l'acide salicylique ».— (L'acide salicylique se comporte, au contraire, dans l'économie, tout autrement que le thymol, la résorcine, le crésylol, etc.).

Clichy.—Imprimerie Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnières (373, 5-7).

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 20 AVRIL 1877.

Présidence de M. Debray.

La Société industrielle de Rouen envoie le programme des prix qu'elle propose et qui doivent être décernés en décembre 1877.

M. RISLER (Jean), rue de Vaugirard, 98, est nommé membre résidant.

M. LE BEL a constaté que la triéthylstibine ne possède pas le pouvoir rotatoire.

M. GRIMAUX, en traitant l'acide pyruvique bibromé par l'eau de baryte, l'a transformé en un acide $C^3H^4O^5$, identique avec l'acide tartronique de M. Dessaignes.

MM. GRIMAUX et ADAM ont préparé l'acide dichlorolactique $C^3H^4Cl^2O^3$ par l'action de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde dichlorée.

L'acide dichlorolactique est cristallisable, fusible vers 75°, très-déliquescent. Son éther éthylique est liquide et bout à 219-220°.

M. MAUMENÉ fait voir à la Société le gazhydromètre qui porte son nom, qui est employé au dosage de l'acide carbonique et qui est construit par M. Deleuil.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur un mode de préparation facile de l'acide phosphoreux cristallisé; par M. Henri GROSHEINTZ.

La préparation de l'acide phosphoreux cristallisé est souvent une opération longue ; j'ai donc cherché à modifier le procédé or-

dinaire et surtout à éviter l'évaporation de la solution aqueuse, en saturant complétement l'eau de trichlorure de phosphore.

A cet effet, le trichlorure de phosphore, chauffé à 60° est entraîné par un courant d'air sec et les vapeurs sont dirigées à travers deux flacons contenant chacun une centaine de grammes d'eau refroidie à 0°. Au bout de 4 heures environ, le contenu du premier flacon est saturé de trichlorure de phosphore et transformé en une bouillie épaisse de cristaux. On la jette sur un entonnoir bouché par un tampon d'amiante, on la débarrasse de l'eau-mère à l'aide de la trompe et on la lave trois fois avec de très-petites quantités d'eau refroidie à 0°. Le produit est enfin desséché dans le vide.

On obtient ainsi de l'acide phosphoreux pur comme je m'en suis assuré par l'analyse.

Le contenu du second flacon, dans lequel s'est condensé le trichlorure de phosphore qui n'a pas été absorbé par le premier, est employé pour une nouvelle opération. Le phosphore libre, dont le trichlorure de phosphore est difficile à débarrasser, ne gêne en rien la préparation, car il n'est pas entraîné par le courant d'air.

Préparation des azotites alcalins ; par M. A. ETARD.

Indépendamment de la méthode théorique qui consiste dans la calcination pure et simple des azotates, méthode qui n'est pas très-avantageuse, on connaît deux moyens pratiques de préparation des azotites alcalins : 1° l'action directe des vapeurs nitreuses sur une solution alcaline ; 2° la décomposition de l'azotite de plomb par le carbonate de sodium. Ces deux procédés présentent l'inconvénient de fournir le plus souvent une produit arsénical soit à cause de l'impureté du plomb ou de l'acide azotique, soit par suite de l'emploi de l'acide arsénieux pour préparer les gaz nitreux.

La difficulté d'obtenir un courant de gaz régulier et abondant d'une part, et le poids atomique très-élevé du plomb de l'autre contribuent encore à rendre peu commode la production d'une quantité d'azotite un peu considérable.

Ayant eu l'occasion de préparer divers azotites, il m'a paru plus convenable d'opérer directement la réduction de l'azotate alcalin au moyen des sulfites de potassium ou de sodium préalablement

desséchés. Molécules égales des deux sels sont mises dans un creuset et fondues. Dans ces conditions le sulfite s'oxyde aux dépens de l'azotate et se transforme en sulfate :

$$AzO^3K+SO^3K^2=SO^4K^2+AzO^2K.$$

Le sulfate de potassium étant un terme de stabilité, la réaction s'arrête et ne va pas, comme dans le cas de l'emploi du sulfure de sodium, jusqu'à la formation de potasse caustique et d'azote.

Il faut avoir soin dans cette réaction que le sulfite que l'on veut employer ne s'oxyde pas pendant sa dessiccation ce qui a lieu si la température est trop élevée.

Après refroidissement, la masse sortie du creuset se pulvérise facilement et cède à l'alcool de l'azotite pur. Les azotites alcalins étant fort solubles dans l'alcool, une faible quantité de ce liquide suffit pour les séparer d'avec les sulfates. La séparation peut aussi se faire par cristallisation, dans ce cas les azotites incristallisables s'accumulent dans les eaux-mères tandis que les sulfates sont éliminés.

Sur une réaction générale permettant d'obtenir des composés analogues au fer chromé ; par M. GERBER.

Le fer chromé, chromite de fer Cr^2O^3FeO, a été obtenu artificiellement par Ebelmen. La méthode qu'a employée ce chimiste, dont le but était de préparer artificiellement des espèces cristallisées, est longue et peu commode. Elle consistait à unir directement l'oxyde de chrome et l'oxyde de fer en employant l'acide borique comme dissolvant ; le mélange était chauffé fortement et longtemps (plusieurs jours), dans un four à porcelaine. En opérant ainsi, Ebelmen prépara non-seulement le chromite de fer, mais encore ceux de manganèse, de magnésie et de zinc (1).

En chauffant au rouge, dans un creuset, un chlorure métallique anhydre avec du bichromate de potasse, j'ai obtenu plus simplement ces mêmes composés, formés en vertu de l'équation suivante, dans laquelle M représente un métal diatomique :

$$M''Cl^2+K^2Cr^2O^7=2KCl+Cr^2O^3M''O+3O.$$

La masse obtenue est lessivée à l'eau bouillante, puis traitée par l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer les petites quantités d'oxyde métallique qui ne seraient pas combinées.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 45.

J'ai préparé de cette manière et analysé les chromites de calcium, baryum, magnésium, fer, zinc et cuivre. On obtient de même, avec le strontium, le manganèse, le plomb et l'étain, des composés analogues que le temps ne m'a pas permis d'analyser.

Persoz, en chauffant fortement au rouge certains chromates, a obtenu ce qu'il appelait des oxydes mixtes de chrome et du métal combinés ; mais il n'a décrit que les chromites cuivreux et cuivrique (1).

Chromite de calcium Cr^2O^3CaO. — Pelouze a obtenu par voie humide un chromite de calcium très-instable et dont la composition répond à la formule $Cr^2O^3.2CaO$. Ce corps, chauffé au contact de l'air, se transforme facilement en chromate (*Annales*, 3e série, t. XXXIII, p. 9). Le produit de la réaction du chlorure de calcium anhydre sur le bichromate de potasse est une poudre cristalline d'un vert olive presque noir. Cette poudre, lavée à l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus trace de chaux, a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.		
	1	2	Calculé.
CaO.....	26,1	26,0	26,87
Cr^2O^3.....	73,9	73,6	73,13
	100	99,6	100,00

Chromite de baryum Cr^2O^3BaO. — Il se présente sous forme d'une poudre cristalline très-dense, d'un vert plus franc que la précédente ; son analyse a donné les nombre suivants :

	Trouvé.		
	Avec un produit préparé au rouge.	Avec un produit préparé au rouge blanc.	Calculé.
BaO.....	49,6	48,1	50,09
Cr^2O^3.....	50,1	51,4	49,91
	99,7	99,5	100,00

La différence en faveur de l'oxyde de chrome ne provient pas d'une décomposition du chromite, mais bien d'oxyde de chrome mis en liberté dans la réaction et qu'il est impossible de séparer. Le produit a été lavé, en effet, à l'acide chlorhydrique moyennement concentré, jusqu'au moment où l'acide sulfurique n'a plus décélé de baryte dans les eaux de lavage.

1) *Répertoire de Chimie pure*, 1861.

Chromite de magnésium Cr^2O^3MgO. — Poudre d'un jaune sale, amorphe, légère, résistant à l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Les nombres fournis par l'analyse sont :

	Trouvé.	Calculé.
MgO.....	20,8	20,79
Cr^2O^3 (par différence).	79,2	79,21
	100,0	100,00

Chromite de zinc Cr^2O^3ZnO. — Il se présente sous la forme d'une poudre d'un brun violacé qui, lavée à l'acide chlorhydrique bouillant, a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.		
	1	2	Calculé.
ZnO.....	35,0	34,8	34,70
Cr^2O^3.....	65,1	65,0	65,30
	100,1	99,8	100,00

Ce composé n'est pas complétement insoluble dans l'acide sulfurique, car, laissé à l'étuve avec de l'eau contenant son $\frac{1}{5}$ d'acide, il a cédé des quantités appréciables d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome.

Chromite de fer Cr^2O^3FeO. — Le produit est une poudre noire, au milieu de laquelle se distinguent un grand nombre de cristaux brillants. La matière porphyrisée est d'un brun rouge foncé. L'analyse a fourni les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
FeO.....	34,2	32,09
Cr^2O^3.....	»	67,91
		100,00

L'oxyde de fer pesé contenait sans doute encore du fer chromé non attaqué, ce qui expliquerait l'écart de cette analyse que je me propose de reprendre.

Chromite de cuivre Cr^2O^3CuO. — Poudre noire, cristalline, inattaquable par l'acide chlorhydrique concentré. L'analyse donne:

	Trouvé.	Calculé.
CuO.....	34,0	34,28
Cr^2O^3.....	66,0	65,72
	100,00	100,00

Le produit de la réaction du chlorure stanneux anhydre sur le bichromate de potasse est une poudre amorphe vert-de-gris.

Le chlorure de plomb ne m'a fourni tout d'abord que du chromate de plomb ; mais en chauffant plus fortement et plus longtemps, j'ai obtenu une masse cristalline verte.

Avec le chlorure de manganèse $MnCl^2$, on obtient une poudre noire cristalline.

Ces produits n'ont pas encore été analysés.

Quant au chlorure d'argent, chauffé au rouge vif avec du bichromate de potasse, il est resté intact et n'a cédé au potassium qu'une portion insignifiante de chlore. Le bichromate s'est décomposé en présence du chlorure d'argent, comme il le fait avec les chlorures alcalins, c'est-à-dire qu'il a fourni de l'oxyde de chrome cristallisé et du chromite neutre.

Je me propose de continuer ce travail et d'étendre cette réaction aux permanganates qui cèdent, comme les bichromates, de l'oxygène au rouge, et mettent en liberté un oxyde métallique.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Riban, à la Sorbonne.

Dosage de l'étain par les liqueurs titrées de perchlorure de fer ou de perchlorure de cuivre ; par MM. H. PELLET et A. ALLART.

D'après Fresenius (1), M. Loewenthal a montré que le protochlorure d'étain, en dissolution acide, se laisse facilement oxyder par les agents d'oxydation, perchlorure de fer ou perchlorure de cuivre. Pour doser l'étain, on le ramène à l'état de protochlorure; on y ajoute une quantité connue de perchlorure de fer, et on dose le tout par le permanganate de potasse. D'un autre côté, M. Weil a décrit un procédé facile de dosage du cuivre et du fer au moyen du protochlorure d'étain, sous l'influence de la chaleur et d'un excès d'acide chlorhydrique. Dans ce dernier procédé, on verse le protochlorure d'étain jusqu'à décoloration exacte.

Nous avons appliqué le même principe au dosage du protochlorure d'étain, mais en opérant d'une manière inverse.

Soit un dosage d'étain, séparé du fer, du cuivre et de l'antimoine (2), et ramené à l'état de protochlorure d'étain. On y arrive facilement en portant la liqueur à l'ébullition et en ajoutant 2 à 3 grammes de zinc pur, en présence d'un excès d'acide chlorhy-

(1) *Traité d'analyse chimique quantitative*, page 308, édition 1875.

(2) Les autres métaux ne gênent pas. Il ne doit pas y avoir d'acide nitrique.

drique. Lors de l'addition du zinc, une partie de l'étain se précipite; mais après l'attaque complète du zinc, l'étain précipité se redissout entièrement, et si l'ébullition a été maintenue, tout l'étain reste à l'état de protochlorure.

Dans la liqueur bouillante de protochlorure d'étain, on verse peu à peu du perchlorure de fer, titré comme nous l'indiquerons plus loin, jusqu'à l'apparition d'une légère teinte brune (1), ce qui n'a lieu que lorsque tout l'étain a passé à l'état de perchlorure d'après la formule (en équivalents)

$$Fe^2Cl^3+SnCl=SnCl^2+2FeCl.$$

Il faut déduire $0^{cc},05$ à $0^{cc},1$, nécessaire pour produire la coloration

L'expérience a montré qu'une solution de protochlorure d'étain, maintenue en ébullition pendant plus de 15 minutes, demande le même volume de perchlorure de fer.

De même, les expériences ont indiqué qu'il fallait une dose assez élevée de zinc pour ramener tout l'étain à l'état de protochlorure: environ 2 à 3 grammes de zinc pour quelques décigrammes d'étain.

Le titrage de la solution de fer peut avoir lieu directement ou indirectement :

1° *Directement.* — On dissout 1^{gr} d'étain pur dans 20^{cc} à 30^{cc} d'acide chlorhydrique ; puis on fait un volume de 100^{cc}. On prend 10^{cc} de cette solution à laquelle on ajoute 10 à 15^{cc} d'acide chlorhydrique et 10 à 15^{cc} d'eau : on porte à l'ébullition et on projette 2 à 3^{gr} de zinc. Après dissolution complète du zinc et de l'étain précipité partiellement, on ajoute le perchlorure de fer en solution étendue jusqu'à coloration légèrement jaunâtre. Dans ces conditions, 12 à 15^{cc} de perchlorure de fer correspondent à $0^{gr}1$ d'étain.

Pour renouveler les essais, il suffit de désoxyder de nouveau la solution d'étain par le zinc.

Il est prudent de vérifier 2 à 3 fois le titre de la solution de fer, en opérant sur 2 ou 3 prises de la solution titrée d'étain, désoxydée par des quantités différentes de zinc.

2° *Indirectement.*—On pèse 1^{gr} de fer pur qu'on attaque par un excès d'acide chlorhydrique pur et de chlorate de potasse.

(1) Pour vérifier si le fer ajouté n'est pas en grand excès, on décolore la liqueur à l'aide du protochlorure d'étain : on doit n'employer que $0^{cc},1$ à $0^{cc},2$ de liqueur.

Après dissolution, on chasse le chlore par une ébullition prolongée. On fait ensuite un volume de 100cc.

10cc de cette liqueur correspondent à 0gr,1 de fer, 0gr,1053 d'étain.

On peut donc obtenir de suite des liqueurs titrées de fer correspondant à un poids connu d'étain.

Il est évident qu'on pourra remplacer le perchlorure de fer par le chlorure de cuivre. La marche sera la même. Seulement, dans ce cas, 63,5 de cuivre, ou 2 équivalents, correspondent à 59 d'étain ou 1 équivalent.

Sur un mode de production de l'acide tartronique ; par M. Edouard GRIMAUX.

L'acide pyruvique bibromé étant :

$$C^3H^2Br^2O^3 = CHBr^2\text{-}CO\text{-}CO^2H,$$

j'ai essayé de remplacer les 2 atomes de brome par 1 atome d'oxygène, pour obtenir le corps $CHO\text{-}CO\text{-}CO^2H$, qui eût été l'acide-aldéhyde mésoxalique, et, à cet effet, j'ai fait réagir avec précaution la baryte sur l'acide pyruvique bibromé.

Cet acide étant dissous dans deux ou trois fois son poids d'eau, on y ajoute peu à peu une solution d'hydrate de baryte, en maintenant le tout à une température de 30 à 40° ; il se forme bientôt un précipité blanc et l'on continue les additions d'eau de baryte jusqu'à ce que ce précipité n'augmente plus.

Le sel de baryum ainsi obtenu est décomposé par une quantité calculée d'acide sulfurique, et la liqueur filtrée est abandonnée dans le vide. Il se sépare un acide cristallisé que l'on purifie par compression et recristallisation dans l'eau. L'analyse et les propriétés de ce corps l'identifient, non avec un acide aldéhydique $C^3H^2O^4$, mais avec l'acide tartronique $C^3H^4O^5$.

Il se présente en cristaux blancs, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, assez solubles dans l'éther. Son point de fusion n'est pas très-précis ; il se ramollit vers 142°, puis presque aussitôt vers 145°, fond en se décomposant en même temps, avec dégagement d'acide carbonique. Ce point de fusion s'est trouvé identique avec celui d'un échantillon d'acide tartronique provenant de M. Dessaignes.

Il donne, avec les solutions concentrées d'acétate de chaux et d'acétate de baryte, des précipités solubles dans un grand excès d'eau ; il précipite les solutions d'acétate de cuivre, mais le précipité est soluble dans un excès de sel métallique.

Il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Matière : 0gr,331. — Acide carbonique 0,362. — Eau 0,011.

	Trouvé.	Calculé $C^3H^4O^5$.
C.....	29,84	30,00
H.....	3,55	3,33
O.....	»	66,67
		100,00

Le sel de baryum obtenu par l'action de l'eau de baryte sur l'acide pyruvique bibromé a été analysé :

	Trouvé.	Calculé $C^3H^2O^5Ba$.
Ba %.....	53,4	53,7

La production d'acide tartronique, dans cette réaction, est analogue à celle de l'acide glycolique et de l'acide oxalique, dans l'action des alcalis en excès sur l'acide glyoxylique. On sait en effet que 2 molécules de cet acide aldéhydique entrent en jeu, et que l'une s'oxyde, tandis que l'autre se réduit :

$$\underset{\text{Acide glyoxylique.}}{2(C^2H^2O^3)} + H^2O = \underset{\text{Acide glycolique.}}{C^2H^4O^3} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2}.$$

Quand la baryte agit sur l'acide pyruvique bibromé, il se forme de l'aldéhyde-acide mésoxalique $CHO - CO - CO^2H$ dans une première phase de la réaction, mais ce corps, qui est à la fois aldéhyde et acétone, s'oxyde par son côté aldéhydique, se réduit, par son côté acétonique ; plus simplement, il s'hydrate et donne l'acide tartronique

$$CO^2H\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H.$$

La production d'acide tartronique au moyen de l'acide pyruvique bibromé est donc représentée par l'équation :

$$\begin{array}{l} CHBr^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CO^2H \end{array} + 2H^2O = \begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO^2H \end{array} + 2HBr.$$

C'est à une réaction toute semblable qu'il faut rapporter ce

fait observé par MM. Linnemann et de Zotta, de la transformation de la dichloracétone en acide lactique, sous l'influence de l'eau à 200°. Il n'est pas besoin de supposer une transposition moléculaire, comme le font les auteurs; il y a plutôt lieu d'admettre que la dichloracétone

$$CHCl^2\text{-}CO\text{—}CH^3$$

donne d'abord une aldéhyde-acétone

$$CH(O)\text{-}CO\text{-}CH^3$$

qui fixe une molécule d'eau et se convertit en acide lactique

$$CO^2H\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3.$$

Sur une nouvelle matière colorante rouge accompagnant la chlorophylle ; par M. Ch. BOUGAREL (1).

Tous les chimistes connaissent les travaux de Fremy, Verdeil, Filhol, Berzelius, Schultz, etc., sur la matière colorante des feuilles.

On sait depuis longtemps que la chlorophylle n'est point un corps unique, mais qu'elle peut être facilement dédoublée en phyllocyanine et phylloxanthine.

Il y a quelques années M. A. Hartsen, par l'action successive de la potasse, de l'acide chlorhydrique concentré et enfin du carbonate de potasse, obtint un précipité gris qui, dissous dans l'alcool, communique à ce véhicule une coloration rouge avec fluorescence verte et cramoisie. M. Hartsen donna à ce nouveau corps le nom de purpurophylle. Le même auteur, en traitant diverses feuilles par l'alcool éthéré, en retira une matière jaune, cristallisée en petites aiguilles, qu'il appela *chrysophylle*. Ce corps se précipite ainsi cristallisé par simple évaporation à l'air. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans le pétrole, dans la potasse, l'ammoniaque, l'alcool étendu, l'alcool froid, très-soluble dans l'éther, la benzine et les corps gras.

Je viens de retirer des feuilles fraîches et jeunes de quelques végétaux une autre matière colorante accompagnant la chlorophylle.

J'ai traité des feuilles de pêcher par de l'éther et après avoir séparé ce véhicule chargé de chlorophylle et l'eau de végétation

(1) Voyez *Bulletin*, t. XVI, p. 292, 1871.

qu'il avait chassé par endosmose, j'ai versé de l'alcool sur les feuilles encore imprégnées d'éther. Après 2 jours j'ai aperçu, sur les parois du bocal et sur les feuilles, des lamelles brillantes offrant le reflet verdâtre de la fuchsine ou des élytres de cantharide. Dans l'alcool décanté, on voyait nager un certain nombre de ces mêmes paillettes. Je les ai recueillies et lavées à l'alcool dans lequel elles sont presque complétement insolubles. Elles sont d'un beau rouge à la lumière transmise et, vues au microscope, apparaissent cristallisées en tablettes triangulaires ou en prismes aplatis à extrémités aiguës; quelques-unes présentent exactement la forme des cristaux communs d'acide urique. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, presque insolubles dans la potasse, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, l'alcool, l'éther.

Ils sont très-solubles dans le chloroforme et la benzine, qui se colorent en jaune rouge, dans le sulfure de carbone qui prend une jolie coloration rose.

En traitant de la même façon des feuilles de sycomore, il ne s'est formé dans l'alcool aucune lamelle cristalline, mais en laissant le liquide à l'air pendant quelques heures dans une large capsule, j'ai vu se former une couronne verte et entre celle-ci et le liquide une seconde couronne d'un rose vif.

En agitant le liquide, j'ai vu que partout où passait l'agitateur il ne tardait pas à se déposer une couche de matière rose.

Après quelques temps d'agitation, le liquide vert a été décanté et j'ai dissous dans du chloroforme le dépôt rose ainsi formé.

Cette solution a été évaporée dans un verre de montre et le dépôt examiné au microscope a présenté des filaments arborescents de cristaux rouges, souillés par une matière colorante jaune; quelques lavages à l'éther les ont débarrassés de cette matière jaune. Enfin ces cristaux mal définis ont été dissous dans la benzine qui, par évaporation, a laissé des cristaux triangulaires ou à base rhombe, identiques à ceux que nous ont fournis les feuilles de pêcher, dichroïques comme eux, solubles ou insolubles dans les mêmes véhicules.

Je propose de donner à cette nouvelle matière colorante le nom de *érythrophylle* et me réserve de continuer son étude.

Sur l'absence du pouvoir rotatoire attribué à l'iodure de triéthyl-méthylstibine; par J.-A. LE BEL.

M. Friedlaender, dans un mémoire inséré au *Journal für praktische Chemie*, t. LXX, p. 449, annonce que ce corps est dextrogyre, sans indiquer le chiffre de la rotation observée. Ce corps avait été obtenu par voie synthétique avec des réactifs dépourvus en apparence de pouvoir rotatoire qui sont, l'antimoniure de potassium et les iodures d'éthyle et de méthyle; son activité était donc en opposition avec la loi que j'ai énoncée dans mon travail sur les relations du pouvoir rotatoire avec la constitution des corps chimiques (*Bull. Soc. chim.*, 1874, t. XXII, p. 337) et qui peut être résumée ainsi: Des corps inactifs ne peuvent engendrer que d'autres corps inactifs ou des mélanges d'isomères optiques actifs dont les pouvoirs se compensent. La démonstration mathématique de cette loi ne s'appuie que sur la corrélation entre le pouvoir rotatoire et la dissymétrie et sur la supposition que les atomes eux-mêmes ne présentent pas de dissymétrie, ou du moins que celle-ci ne se manifeste pas d'une façon visible; donc, si le fait ci-dessus mentionné eût été exact, il aurait mis sur la trace d'un ordre de phénomènes nouveaux dus à la dissymétrie des atomes. Eu égard à l'intérêt qu'aurait présenté ce genre de phénomènes j'ai pensé qu'il était utile de reprendre cette question.

L'iodure de triéthyl-méthyl-stibine a été préparé par le procédé de M. Friedlænder (Voir *Dictionnaire* de M. Wurtz, t. II, p. 1673). La dissolution à peu près saturée a indiqué un pouvoir à droite de 7′ pour 22^{cm}. Néanmoins ce chiffre était si peu élevé qu'il était naturel dès lors de chercher s'il n'existait pas dans un des réactifs employés des traces d'une substance active; on ne pouvait soupçonner ni l'antimoniure de potassium, ni l'iodure de méthyle, par contre l'iodure d'éthyle provenait de l'alcool du commerce, qui contient de l'alcool amylique comme on sait; or, ce corps n'avait pas été spécialement fractionné et l'eût-il été il pouvait très-bien y rester 1 % d'alcool amylique actif. J'ai calculé qu'il suffisait que le composé stibo-amylique eût un pouvoir comparable à celui de l'iodure d'amyle pour que l'on obtînt un chiffre comparable à + 7′; or on sait que souvent les composés com-

plexes ont un pouvoir rotatoire beaucoup plus fort que les corps qui leur donnent naissance, il fallait donc se procurer un alcool dépourvu d'alcool amylique, ou du moins d'alcool amylique actif. J'avais montré précédemment qu'il suffit de combiner l'alcool amylique au sodium et de chauffer fortement au bain d'huile pour réduire son pouvoir rotatoire au cinquantième environ de sa valeur primitive : en faisant subir à l'alcool ordinaire le même traitement je devais donc détruire le pouvoir des traces d'alcool amylique qu'il renferme. L'alcool sodé fut décomposé par l'eau et l'alcool transformé en iodure d'éthyle, qui servit à faire une nouvelle quantité d'iodure de triéthyl-méthyl-stibine. Cette fois on examina la dissolution saturée avec une colonne de 40^{cm} sans observer la moindre rotation. Les eaux-mères de l'une et l'autre préparations ont fourni des résultats dans le même sens, mais moins nets, à cause d'un commencement d'altération. Il résulte de là : 1° que ce corps est inactif comme tous les autres corps obtenus avec des substances inactives ; 2° que le pouvoir observé par M. Friedlænder était dû à des traces d'alcool amylique ; 3° que dans tout travail sur le pouvoir rotatoire dans lequel on emploiera les alcools ordinaire, propylique ou butylique, il faudra se servir de l'alcool pur, qu'on pourra tirer du sulfovinate de chaux, purifié par cristallisation, ou du moins détruire le pouvoir rotatoire des traces d'alcool amylique par la combinaison avec le sodium.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Wurtz.

Société chimique de Saint-Pétersbourg. — Séance du 4/16 novembre 1876. — Correspondance russe, par **Mlle J. LERMONTOFF.**

M. W. Alexeeff rend compte de ses recherches sur la solubilité réciproque des liquides. Dans un de ses travaux précédents, l'auteur a déjà exprimé la supposition que les liquides, dont les hydrates sont stables, suivent la loi de Dossios, c'est-à-dire que leur solubilité augmente avec l'élévation de la température, et qu'à une certaine température, le mélange de ces liquides avec l'eau a lieu dans toutes les proportions. Le phénol et l'eau peuvent servir d'exemple. Les courbes, exprimant la solubilité du phénol dans l'eau, et de l'eau dans le phénol, montent rapidement vers 80° et prennent une direction tout à fait verticale vers 84°, c'est-

à-dire que vers 84° le phénol et l'eau se mélangent dans toutes les proportions.

M. Menschoutkine entretient la Société, au nom de M. A. Sabanejeff, de l'action du zinc et de la poussière de zinc comme moyen général de réduction des composés haloïdes organiques. L'action du zinc granulé sur une solution alcoolique d'acétylène tétrabromé, à la température ordinaire, produit de l'acétylène bibromé, tandis qu'à une température plus élevée la réduction va plus loin et il se forme de l'acétylène. Le zinc agit d'une manière analogue sur le bromure d'éthylène et sur le bromure de propylène, tandis que le bromure de triméthylène .

$$CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br$$

reste inaltéré. L'iodure d'éthylène se décompose avec la même facilité que le bromure, le chlorure plus difficilement.

Le zinc décompose le chloroforme en présence de l'eau avec dégagement d'une quantité considérable de gaz des marais, selon l'équation

$$2CHCl^3+3H^2O+3Zn^2=2CH^4+3ZnO+3ZnCl^2.$$

L'iodure d'éthyle se réduit aisément en éthane.

Toutes ces réactions se produisent avec beaucoup de facilité à une température au-dessous de 100°.

M. Boutlerow fait remarquer, relativement à cette communication, que l'action du zinc sur les composés haloïdes organiques, dans les conditions indiquées par l'auteur, a déjà été étudiée par plusieurs chimistes. Ainsi, des réactions de ce genre ont été décrites à diverses reprises par MM. Zinin, Gladstone et Tribe et par M. A. Boutlerow.

M. E. Wagner fait connaître les travaux suivants effectués dans le laboratoire de l'Université de Kazan :

1) *Sur la synthèse et sur les propriétés de l'acide diallyloxalique*, par M. M. Saytzeff :

Dans le but d'obtenir un composé d'une structure chimique déterminée, appartenant à la série des acides diatomiques monobasiques de la formule générale $C^nH^{2n-4}O^3$, l'auteur a entrepris l'étude de l'action de C^3H^5I et du zinc sur l'éther oxalique. Le produit direct de la réaction, représentée par les équations suivantes, 5 est l'*éther diallyloxalique*:

$$1)\quad \begin{array}{l} CO\text{-}OC^2H^5 \\ | \\ CO\text{-}OC^2H^5 \end{array} + 2Zn + 2C^3H^5I = \begin{array}{l} \diagup C^3H^5 \\ C\text{—}C^3H^3 \\ | \diagdown O(ZnI) \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + C^2H^5.O(ZnI)$$

$$2)\quad \begin{array}{l} \diagup C^3H^5 \\ C\text{—}C^3H^5 \\ | \diagdown OZnI \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + H^2O = \begin{array}{l} \diagup C^3H^5 \\ C\text{—}C^3H^5 \\ | \diagdown OH \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + ZnI(OH).$$

C'est un liquide incolore, possédant une faible odeur éthérée, bouillant vers 213,6°. Densité à 0°=0,9873; coefficient de dilatation pour 1° entre 0° et 18°=0,00088. L'*acide diallyloxalique* a été préparé en chauffant l'éther diallyloxalique avec un excès d'hydrate de baryte, saturant l'excès de ce dernier par l'acide carbonique et décomposant le sel de baryte ainsi obtenu par l'acide sulfurique. L'acide extrait au moyen de l'éther se présente sous la forme d'une masse cristalline, présentant sous le microscope des tablettes plus ou moins allongées. L'acide diallyloxalique est soluble dans l'alcool et dans l'éther, plus difficilement dans l'eau. Son point de fusion est situé à 48,5°, l'acide se décompose à la distillation. L'auteur a préparé et étudié les propriétés des sels de baryum $(C^8H^{10}O^3)^2Ba$; de *calcium* $(C^8H^{10}O^3)^2Ca$; de *zinc* $(C^8H^{10}O^3)^2Zn+1^1/^2H^2O$; de *plomb* $(C^8H^{10}O^3)^2Pb+2H^2O$ et d'*argent*. Ce sont des sels cristallins, pour la plupart solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'oxydation de l'acide diallyloxalique donne, comme produit principal, une substance résineuse, dont la nature n'a pu être constatée, et une petite quantité d'acide carbonique. La diallylacétone, cherchée par l'auteur, ne se forme pas dans ce cas.

L'acide diallyloxalique fixe 4 atomes de brome, en formant un corps cristallisé en aiguilles, de la formule $C^8H^{12}Br^4O^3$.

Dans l'espoir d'obtenir un acide de la formule $C^{18}H^{10}O^2$, l'auteur a fait agir le trichlorure de phosphore sur l'éther diallyloxalique. Il y a bien une réaction, mais par l'action de l'eau sur le produit, l'acide diallyloxalique est régénéré. Le dégagement d'acide chlorhydrique fait penser à l'auteur qu'il se forme d'abord un éther de l'acide phosphorique

$$P\left\{ O.C\begin{cases} C^3H^5 \\ C^3H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{cases} \right\}^3$$

qui, par l'action de l'eau, se transforme en acide diallyloxalique, d'après la formule :

$$P\left\{\begin{array}{l} O.C\left\{\begin{array}{l} C^3H^5 \\ C^2H^5 \end{array}\right. \\ \quad | \\ \quad CO.OC^2H^5 \end{array}\right\} + 3H^2O = PH^3O^3 + 3\begin{array}{l} HO \\ | \quad \diagup C^3H^5 \\ C - C^3H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}$$

2) *Sur la synthèse et les propriétés du diallylcarbinol*, par M. M. Saytzeff.—Le diallylcarbinol $CH\begin{array}{l} \diagup C^3H^5 \\ - C^3H^5 \\ \diagdown HO \end{array}$ s'obtient par l'action du zinc sur un mélange d'iodure d'allyle et de formiate d'éthyle (procédé de M. A. Saytzeff) en refroidissant soigneusement. Après 24 heures, on ajoute de l'eau et l'on distille. Il se forme du diallyle et du diallylcarbinol. Ce dernier bout à 151°; il se combine à 4 atomes de brome. Son éther acétique (point d'ébullition 169,°5) se combine également avec 4 atomes de brome.

Ce dernier composé, traité par l'acétate d'argent, est transformé en éther acétique d'un alcool pentatomique. En traitant le chlorure de diallylcarbinol (p. d'ébul. 188°) par la potasse alcoolique on obtient l'hydrocarbure C^7H^{10} de la série des terpènes, bouillant à 115° et formant avec le brome le composé $C^7H^{10}Br^6$, l'oxydation du diallylcarbinol fournit de l'acide formique et de l'acide carbonique.

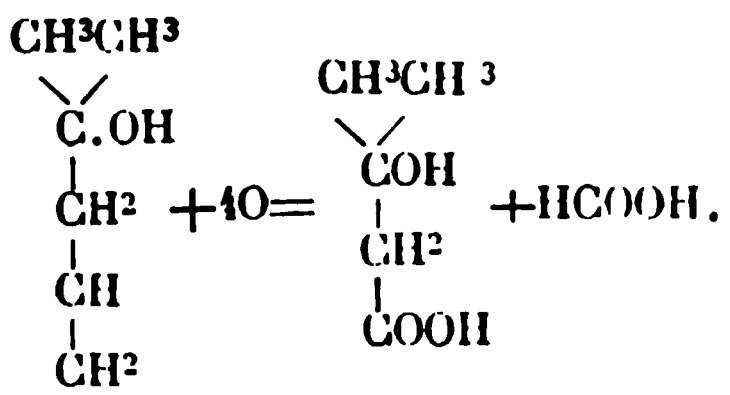
3) *Sur l'action d'un mélange d'éther allyliodhydrique et d'éther iodhydrique sur l'éther formique*, par A. Saytzeff et Kanonnikoff. — Le produit de cette réaction, entreprise dans le but de préparer un alcool secondaire, contenant le radical allyle et le diéthylallylcarbinol, est le *diallylcarbinol*, dont les propriétés physiques, ainsi que les produits d'oxydation, montrent qu'il est complétement identique avec le diallylcarbinol de M. Saytzeff.

4) *Sur la synthèse et sur les propriétés de l'allyldiméthylcarbinol*, par MM. A. et M. Saytzeff. — Les alcools tertiaires de la formule générale $C^2H^{2n-1}OH$ étaient inconnus jusqu'à ce jour. L'allydiméthylcarbinol est le premier représentant de cette série d'alcools. Il fut obtenu par l'action de C^3H^5I et du zinc sur l'acétone.

L'allyldiméthylcarbinol est un liquide incolore, possédant une faible odeur de camphre, son point d'ébullition est situé à 119,5°. Il forme avec l'eau un hydrate, $C^6H^{12}O+H^2O$, qui distille sans décomposition à 116°-117°. Il fixe 2 atomes de brome, en formant un dibromallyldiméthylcarbinol, qui est un liquide d'une consistance assez épaisse et d'une couleur brunâtre. La formation

de l'éther acétique et du chlorure d'allyldiméthylcarbinol, prouvent la nature alcoolique de ce dernier. L'éther acétique de l'allyldiméthylcarbinol, obtenu au moyen de l'acide acétique anhydre, est un liquide doué d'une odeur agréable, rappelant celle des framboises sèches. Il bout vers 137,5° et s'unit à deux atomes de brome. Le chlorure de l'allyldiméthylcarbinol, préparé par l'action du perchlorure de phosphore, se présente sous la forme d'un liquide facilement soluble dans l'eau, se décomposant en partie à la distillation vers 109-104°. Il possède une faible odeur de térébenthine assez agréable ; traité par une solution alcoolique de potasse, il produit un carbure d'hydrogène C^6H^{10}, isomère du diallyle. Cet hydrocarbure distille vers 80° et fixe 4 atomes de brome. Ce produit d'addition se présente sous la forme d'un liquide légèrement coloré en rose. Il se distingue du composé correspondant du diallyle, qui est un corps cristallin.

L'oxydation de l'allyldiméthylcarbinol produit de l'acide acétique, de l'acide carbonique et de l'acétone, ou bien, si l'action est ménagée, de l'acide formique et de l'acide oxyvalérique. L'acide oxyvalérique ainsi formé, ne cristallise point; l'analyse de ses sels a démontré qu'il est isomérique avec les acides oxyvaléri-ques connus jusqu'à ce jour. L'allyldiméthylcarbinol, et son oxydation en acides oxyvalérique et formique se représentent par les formules rationnelles suivantes :



5) *Sur le diallylméthylcarbinol*, par M. W. Sorokine. — Le diallylméthylcarbinol $\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}$ a été obtenu par l'action du zinc et de C^3H^5I sur l'éther acétique. C'est un liquide d'une odeur caractéristique, qui bout à 158°. L'éther acétique du diallylméthylcarbinol possède une odeur différente de celle de l'alcool et distille vers 177,3°. Le diallylméthylcarbinol, ainsi que son éther acétique, fixent 4 atomes de brome, mais les composés ainsi formés sont très-peu stables. L'oxydation du diallylméthylcarbinol donne lieu à la formation d'acide acétique et de CO^2.

6) *Sur la préparation de l'iodure d'allyle* et de l'*acide acétique anhydre*, par MM. Saytzeff et Kanonnikoff. — L'éther allyliodhydrique a été préparé avec 1,000 grammes d'iode, 3,000 grammes de glycérine et 300 grammes de phosphore. Le phosphore a été ajouté peu à peu au mélange de glycérine et d'iode. La distillation a été menée dans un courant d'acide carbonique sec pour prévenir les explosions qui ne sont pas rares dans cette réaction. La quantité de C^3H^5I obtenue est de 1,100-1,150 grammes, tandis qu'en employant la méthode proposée par MM. Claus et Oppenheim, on n'en obtient que 700 grammes en partant de 1,000 grammes d'iode.

L'anhydride acétique a été préparé par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide acétique cristallisable.

On obtient 50 % à peu près de la quantité théorique d'acide acétique anhydre complétement pur.

7) *Note sur le mode de formation et sur les propriétés des alcools non saturés*, décrits plus haut, par M. A. Saytzeff. — Les expériences produites par l'auteur le mènent à la conclusion que la réaction entre C^3H^5I et Zn d'une part, et l'éther formique, l'acétone et l'éther acétique d'une autre, n'est pas tout à fait analogue à celle qui a lieu quand, par exemple, l'iodure d'éthyle, le zinc et l'éther formique sont en réaction. Les produits intermédiaires de la réaction sont différents dans les deux cas. Par exemple, l'action de C^3H^5I et du zinc sur l'acétone trouve son expression dans l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}CO+C^3H^5I=\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C<\begin{matrix}C^3H^5\\OZnI\end{matrix}.$$

Ce produit d'addition peut être envisagé comme un alcool dans lequel l'hydrogène du groupe hydroxyle est remplacé par ZnI. C'est justement cette substance qui, étant décomposée par l'eau, donne naissance à l'allyldiméthylcarbinol :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C<\begin{matrix}C^3H^5\\OZnI\end{matrix}+H^2O=\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C<\begin{matrix}C^3H^5\\OH\end{matrix}+ZnI(OH).$$

Si la réaction avait lieu dans le même sens que pour les iodures des radicaux alcooliques saturés $C^nH^{2n+1}I$, selon l'équation :

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}CO+2C^3H^5I+2Zn=\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C<\begin{matrix}O(ZnC^3H^5)\\C^3H^5+ZnI^2\end{matrix}$$

il faudrait s'attendre à ce que l'action de l'eau sur ce dernier composé produirait un propylène, ce qui n'a jamais été observé,

ni dans la réaction avec l'acétone, ni dans d'autres cas analogues. La réaction entre C^3H^5I et le zinc d'un côté, et l'éther formique et l'éther oxalique de l'autre, a lieu dans le même sens, avec la seule différence près, qu'outre le diallylcarbinol et le diallylméthylcarbinol, il se forme, dans les deux cas, de l'alcool éthylique. Quant aux propriétés physiques des alcools non saturés, décrits par l'auteur, il est à remarquer que la différence entre leurs points d'ébullition et les points d'ébullition des éthers acétiques correspondants, est égale à 18°40, et que pour les alcools connus et pour leurs éthers, en prenant pour point de comparaison le triméthylcarbinol et son éther acétique, le remplacement de CH^3 par C^3H^5 détermine une élévation du point d'ébullition dans les limites de 34,25° à 41,5°. Parmi les réactions chimiques des alcools, la plus importante est leur oxydation. Ici le critérium admis généralement pour déterminer la nature primaire, secondaire ou tertiaire d'un alcool ne trouve pas d'application. L'oxydation des alcools non saturés, cités plus haut, a lieu autrement que pour les alcools saturés. Ainsi la formation de l'acide oxyvalérique par l'oxydation de l'allyldiméthylcarbinol indique que le point principal de l'oxydation de ces alcools, en général, n'est pas l'atome de carbone, uni au groupe HO, mais bien les atomes de carbone unis entre eux par une double liaison.

M. Wileginsky fait remarquer, relativement à ses recherches sur la *bétuline*, que la différence entre la formule donnée par lui à la bétuline et la formule de M. Haussmann prouve que ce dernier n'a pas remarqué le dégagement d'une demi-molécule d'eau à une température de 120°.

La formule de M. Wileginsky est $2C^{20}H^{34}O+H^2O$, la formule de M. Haussmann, $C^{36}H^{60}O^3$. De plus, l'auteur confirme, contrairement aux données de M. Haussmann, la formation d'une série d'hydrocarbures n ($C^{10}H^{16}$) par la distillation de la bétuline.

M. Bagoussky fait un rapport, en son nom et au nom de M. Kaiander, sur la vitesse de la dissolution du marbre de Carrare dans les acides nitrique, chlorhydrique et bromhydrique. Le coefficient k (voir la correspondance de septembre) est en proportion inverse du poids moléculaire des acides. Une régularité analogue n'a pas été observée dans l'action de l'acide formique et de l'acide acétique.

l'alcool obtenu par M. Flavitsky à l'aide de l'amylène bouillant à 25°, préparé par l'iodure amylique de fermentation, qui ne donne pas de méthylisopropylacétone à l'oxydation, sont identiques au diméthyléthylcarbinol. La répétition des expériences de M. Ossipoff a montré qu'il se forme dans tous les cas le même alcool et non deux alcools différents, comme l'affirme ce chimiste. La partie de l'amylène commercial, non soluble dans l'acide sulfurique, contient à peu près 20 % d'un amylène qui, étant transformé dans son iodure et traité ensuite par l'oxyde de plomb, a fourni un alcool, qui d'après son point d'ébullition (117-119°), le point d'ébullition de son iodure (144-145) et ses produits d'oxydation, la méthylpropylacétone et les acides acétique et propionique, n'est autre qu'un méthylpropylcarbinol.

L'amylène commercial contient donc, outre 50 % de triméthyléthylène, à peu près 10 % d'un autre hydrocarbure de la formule $(C^2H^5)CH^2.CH{=}CH^2$. C'est la présence du propylméthylcarbinol qui est, suivant M. Wischnegradski, la cause du point d'ébullition un peu trop élevé trouvé par M. Wurtz pour son hydrate d'amylène, qui a la constitution d'un alcool tertiaire (1).

Outre l'amylène ordinaire obtenu par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique de fermentation, il existe encore un autre amylène, préparé par M. Erlenmeyer par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure d'amyle.

Cet amylène bout, selon M. Flavitsky, à une température de 25° et a été considéré par ce dernier comme un isopropyléthylène, d'après son mode de formation à l'aide de l'isobutylcarbinol

$$(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2OH,$$

et sa transformation en glycol, qui fournit à l'oxydation un acide avec 5 atomes de carbone, considéré par M. Flavitsky, comme l'acide α-oxyvalérique.

Les points d'ébullition des dérivés haloïdiques de cet hydrocarbure, ainsi que de l'alcool correspondant, montrent pourtant sa structure tertiaire, ce qui est en contradiction avec les données de M. Flavitsky.

D'après les recherches de l'auteur, l'acide sulfurique dissout à peu près 39 % de l'amylène de Flavitsky, bouillant entre 23 et

(1) La présence de cet isomère est peut-être spéciale à l'amylène commercial sur lequel a opéré l'auteur. (*Rédaction.*)

27°. L'acide amylsulfurique ainsi formé, étant traité par un alcali, produit le diméthyléthylcarbinol. La portion de l'amylène, restée non dissoute, bout à 21° et ne s'unit ni à SO^4H^2, ni à l'acide iodhydrique à une température de 0°. En traitant l'hydrocarbure bouillant à 23-27° par l'acide iodhydrique à une température de — 15°, 40 % de cet amylène se transforment en iodure, qui, d'après son point d'ébullition (127-129°), est l'iodure de l'alcool tertiaire, tandis que l'hydrocarbure, resté non attaqué, bout à la température constante de 21°,1-21°,3 et ne s'additionne pas à l'acide iodhydrique à une température de 0°.

En traitant ce dernier amylène par l'acide iodhydrique à la température ordinaire, on obtient un iodure qui bout à 137-139°. Ce point d'ébullition, intermédiaire entre celui de l'iodure du diméthyléthylcarbinol et celui de l'iodure du méthylpropylcarbinol, ne laisse aucun doute que l'iodure obtenu ne corresponde au méthylisopropylcarbinol, quoique la transformation en cet alcool n'ait pas réussi.

L'acide bromhydrique agit d'une manière analogue sur l'amylène bouillant à 23-27° et fournit deux bromures, un bromure tertiaire (point d'ébull. 108-109°) et un bromure secondaire (point d'ébull. 114-116°).

La transformation de l'amylène bouillant à 21°,5 en dérivés du méthylisopropylcarbinol ne laisse aucun doute sur sa structure, qui doit être représentée par la formule $(CH^3)^2 = CH-CH = CH^2$ de l'isopropyléthylène. Pour ce qui concerne l'amylène, donnant des dérivés tertiaires, sa structure doit être représentée par la formule $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>C = CH^2$. Il se forme aux dépens de l'alcool amylique de fermentation actif (par rapport à la lumière polarisée) qui doit avoir la structure $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>CH.CH^2OH$.

L'isopropyléthylène peut être obtenu à l'état de pureté encore d'une autre manière. L'amylène, que l'on obtient par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure d'amyle de fermentation, et dont le pouvoir rotatoire est égal à + 2,9, n'est qu'un produit secondaire de la réaction, la plus grande quantité de l'iodure se transformant en éther éthylamylique. Si l'on transforme cet éther de nouveau en iodure d'amyle, on remarque que ce dernier a presque complétement perdu son pouvoir rotatoire (+ 0,3) et l'amylène que l'on en dérive bout à 21°-22°; c'est l'isopropylé-

thylène à l'état de pureté complète, car il ne donne que des dérivés du méthylisopropylcarbinol.

M. Latschinoff annonce que l'oxydation de la cholestérine au moyen du permanganate de potassium donne lieu à la formation de trois acides différents : l'*acide cholestérique* $C^{16}H^{42}O^{4}$, l'*acide oxycholestérique* $C^{26}H^{42}O^{5}$ et l'*acide dioxycholestérique* $C^{26}H^{42}O^{6}$. Ces acides sont solubles dans l'ammoniaque et forment des précipités amorphes avec tous les métaux à l'exception des alcalis. On sépare les acides au moyen de leurs sels : Les sels de l'acide dioxycholestérique sont solubles dans la benzine, insolubles dans l'alcool et l'éther; ceux de l'acide oxycholestérique se dissolvent dans la benzine et dans l'éther, et ceux de l'acide cholestérique. dans l'alcool, l'éther et la benzine.

L'auteur propose pour la cholestérine la formule

$$C^{25}H^{42}O=(C^{5}H^{8})^{5}H^{2}O.$$

Les formules des acides ci-dessus mentionnés seraient alors :

$$C^{25}H^{40}O^{4}, C^{25}H^{40}O^{5} \text{ et } C^{25}H^{40}O^{6}.$$

M. D. Mendeleef annonce qu'en faisant la correction pour la latitude de l'endroit d'observation, la pression et la dilatation véritables du mercure, on obtient une remarquable concordance entre les données de Magnus, Regnault et Jolly pour le *changement de l'élasticité* x'' de l'air atmosphérique à une pression normale, entre 0° et 100°, c'est-à-dire jusqu'à la température d'ébullition de l'eau à 760^{mm}, observée à une latitude de 45°. En faisant les corrections indiquées, d'après les données de Regnault, x'' devient = 0.3669; d'après ceux de Magnus x'' = 0,3670; d'après ceux de Jolly x'' = 0,36702.

Le changement de volume, correspondant à une dilatation entre 0° et 100°, selon les observations de Mendeleeff et de Kaiander, est égal à 0,3682.

M. Zinin fait un rapport sur l'isolépidène, dont la composition et les propriétés ont été déjà décrites par l'auteur.

L'isolépidène forme un peu plus de la moitié du poids de l'oxylépidène soumis à la distillation; il est toujours accompagné d'une quantité considérable d'oxylépidène, cristallisé en tablettes.

L'isolépidène, étant traité par un mélange de zinc et d'acide acétique, fixe deux atomes d'hydrogène, tandis que l'action de l'amal-

gaine de sodium dans une solution alcoolique donne naissance à un produit d'addition avec 4 atomes d'hydrogène.

L'oxydation de l'isolépidène, au moyen de CrO^3 dissous dans l'acide acétique, produit d'abord un isomère de l'oxylépidène, un oxyisolépidène; le produit principal de l'oxydation, menée plus loin, est la benzophénone. L'acide benzoïque et le benzile sont des produits secondaires de l'oxydation. Les produits de l'hydrogénation, ainsi que le premier produit de l'oxydation se transforment facilement dans le composé générateur.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la phtaléine, la phtaline et la phtalidéine du phénol; par M. A. BAEYER (1).

GROUPE DE LA PHTALÉINE.

Phtaléine du phénol. — On la prépare en chauffant à 120° pendant 10 heures un mélange de 10 parties de phénol, 5 parties d'anhydride phtalique et 4 parties d'acide sulfurique concentré. On lave à l'eau et on dissout dans la soude faible le résidu insoluble ; on précipite la solution par l'acide acétique, avec addition d'un peu de HCl, on dissout le précipité dans l'alcool et l'on fait bouillir la solution avec du noir animal. L'addition d'eau précipite alors la phtaléine sous la forme d'un précipité blanc jaunâtre, grenu et cristallin. Les eaux-mères aqueuses abandonnent le reste de la phtaléine en cristaux plus volumineux, du système triclinique.

La phtaléine du phénol fournit par l'acide nitrique fumant un dérivé nitré que l'étain et l'acide chlorhydrique transforment en amidophtaléine. Le chlorhydrate de cette base forme des cristaux incolores que la soude dissout avec une couleur bleue et qui donne

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1230.

par l'action de SO^4H^2 à 170° un dérivé anthraquinonique, qui paraît être l'alizarine.

Phénolphtaléine tétrabromée $C^{20}H^{10}Br^4O^4$. — On ajoute un mélange de 10 parties de brome et de 10 parties d'acide acétique cristallisable à une solution de 5 parties de phtaléine dans 20 parties d'alcool bouillant. Le dérivé bromé se dépose en prismes incolores, courts, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, soluble dans la potasse avec une coloration violette qui disparaît par un excès d'alcali. Ce corps fond à 220-230°.

Dibromoxyanthraquinone. — Elle se forme par l'action de SO^4H^2 vers 150° sur le dérivé tétrabromé :

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO.C^6H^2Br^2OH\\CO.C^6H^2Br^2OH\end{matrix}=C^6H^3Br^2OH+C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C^6HBr^2OH.$$

Elle se précipite par l'addition d'eau et cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune rougeâtre, fusibles à 207-208°, peu solubles dans l'alcool, avec une couleur jaune rougeâtre, solubles dans les alcalis avec une couleur rouge brun clair ; cette solution donne un précipité rouge brun avec le chlorure de baryum. Le dérivé acétylé cristallise en aiguilles jaune d'or, fusibles à 189-190° et sublimables. Chauffé à 200° avec de la potasse, la dibromoxyanthraquinone se transforme en alizarine, dont le dérivé acétylé cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 182-184° (la diacétylalizarine ordinaire fond à 179-183°).

La tétrabromophtaléine du phénol, chauffée à 160° avec de l'ammoniaque aqueuse, donne un composé azoté cristallisable, à caractère acide, fournissant un produit bien cristallisé par l'action de l'acide azoteux.

Hydrate de la phtaléine du phénol $C^{20}H^{14}O^4.2H^2O$. — Si l'on chauffe la phtaléine du phénol avec 3 fois son poids de potasse à 190° pendant 24 heures, on obtient l'hydrate qui cristallise dans l'eau en longues aiguilles.

Diacétyle-phtaléine du phénol $C^{20}H^{12}O^4(C^2H^3O)^2$. — Cristaux incolores, fusibles à 143°, obtenus par l'action de l'anhydride acétique et par cristallisation dans l'esprit de bois.

Chlorure de la phtaléine du phénol $C^6H^4(CO.C^6H^4Cl)^2$. — Il se forme par l'action de PCl^5 sur la phtaléine, à 125°, et cristallise dans l'acide acétique ou dans l'alcool en lamelles soyeuses, qui fondent à 155-156°. Ce corps est sublimable. Traité par IH à 200°, il fixe H^2.

Phtaline du phénol $C^{20}H^{16}O^4$. — Elle se forme par l'action de la poudre de zinc sur la solution alcoolique de la phtaléine. On neutralise par l'acide sulfurique étendu, on filtre, on dissout le précipité dans l'alcool chaud et on additionne la solution alcoolique d'eau ; après peu de temps, le liquide se remplit d'aiguilles concentriques blanches qui constituent la phtaline. Celle-ci se dissout sans coloration dans la potasse, mais la solution est colorée en rouge par le ferricyanure de potassium, par suite de la régénération de la phtaléine.

Phtaline diacétylée $C^{20}H^{14}O^4(C^2H^3O)^2$. — Elle se forme par l'action de l'anhydride acétique et est difficile à purifier.

Phtaline tétrabromée $C^{20}H^{12}Br^4O^4$. — Elle se forme par hydrogénation de la tétrabromophtaléine ou par bromuration de la phtaline ; cette dernière méthode est préférable, car dans le premier cas, il y a toujours un peu de brome d'éliminé. Elle cristallise facilement et fond à 140° ; elle se dissout sans coloration dans la potasse. Son dérivé diacétylé forme des cristaux fusibles à 165-166°.

GROUPE DE LA PHTALIDÉINE.

Phénolphtalidine $C^{20}H^{14}O^3$. — La phtaline du phénol subit une transformation remarquable par l'action de l'acide sulfurique concentré et froid. Elle se dissout en jaune rouge et l'eau produit dans la solution un précitité vert jaunâtre, soluble dans l'éther avec une fluorescence verte. C'est une substance altérable à l'air et qui, d'après l'analyse de ses dérivés, a pour composition $C^{20}H^{14}O^3$; c'est donc un produit de déshydratation. L'auteur le nomme *phtalidine du phénol*. Chauffé à 175° avec de l'eau, ce composé régénère la phtaline. La formation de la phtalidine est représentée par le schema :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\text{-}C^6H^2Br^2OH\\CO\text{—}C^6H^2Br^2OH\end{matrix}\right. - H^2O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\text{—}C^6H^2Br^2OH\\|\ >O\\C\text{—}C^6H^2Br^2OH\end{matrix}\right..$$

Tétrabromophtalidine $C^{20}H^{10}Br^4O^3$. — Elle se forme par l'action à froid de l'acide sulfurique concentré sur la bromophtaline, qui se dissout avec une couleur verte. L'addition d'eau à la solution sulfurique y produit un précipité jaune, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, solubles dans l'éther et dans l'acétone. La potasse dissout ce corps avec une couleur jaune.

Phtalidéine du phénol $C^{20}H^{14}O^4$. — Lorsqu'on expose à l'air la phtalidine précipitée par l'eau, elle se dissout dans l'acide sulfurique, non plus avec une couleur jaune rouge, mais avec une couleur violette. La transformation en phtalidéine qu'elle a subie résulte d'une oxydation. Cette oxydation peut être effectuée par un grand nombre d'agents. Le meilleur procédé pour préparer la phtalidéine est le suivant: on dissout la phtalidine, provenant de 20 grammes de phtaline, dans la soude faible, et on y ajoute une solution de 24 grammes de manganate de potassium (obtenu par l'addition d'une trace d'alcool à la solution alcaline de permanganate). Après une heure, on détruit l'excès de manganate par l'alcool et on précipite la solution par l'acide sulfurique dilué. On fait ensuite cristalliser le précipité dans l'alcool faible ou dans l'acide acétique cristallisable. Ce dernier dissolvant l'abandonne en tables clinorhombiques (Rapport des axes =0,464 : 1 : 0,498 ; angle β=69°30') ; l'alcool l'abandonne en petites lamelles.

La phtalidéine se dissout dans la potasse avec une couleur jaune; les acides la précipitent en flocons incolores. Le chlorure de chaux la dissout avec une couleur rouge qui vire aussitôt au jaune. La solution dans l'acide sulfurique concentré est violette. Les réactions colorées, à l'égard des alcalis et des acides, sont précisément inverses de celles que présente la phtaléine. La solution sulfurique de la phtalidéine présente un beau spectre d'absorption, caractérisé par trois raies noires dans le milieu du spectre.

Phtalidéine diacetylée $C^{20}H^{12}O^4(C^2H^3O)^2$. — Petits prismes clinorhombiques (a : b : c=2,7852 : 1 : 1,4403. Angle β=77°2'). Elle fond à 109°.

Chlorure $C^{20}H^{12}O^2Cl^2$.— Il se forme par l'action de PCl^5 sur la phtalidéine à 125°, et cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses. Ce corps est très-stable, la potasse bouillante ne l'attaque pas; il donne, avec l'acide sulfurique, les réactions de la phtalidéine, ce qui montre que ces réactions ne sont pas dues aux groupes (OH).

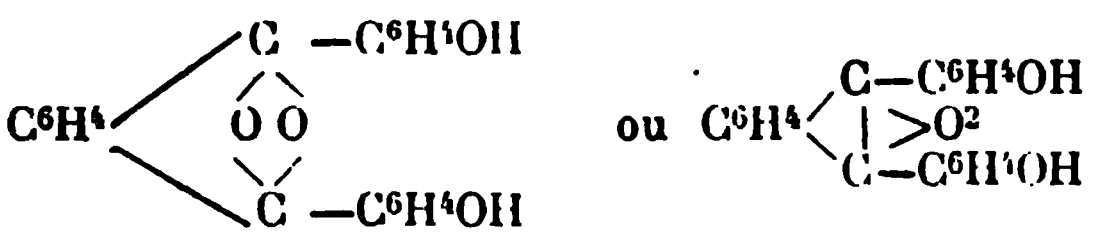
Tétrabromophtalidéine. — On l'obtient par bromuration de la phtalidéine ou par oxydation de la tétrabromophtalidine. Elle se dépose de sa solution alcoolique en cristaux incolores et transparents, fusibles au delà de 280°, solubles dans la potasse avec une couleur jaune; dans l'acide sulfurique, avec une couleur bleue. Chauffée avec de l'acide sulfurique, elle paraît donner la même dibromoxyanthraquinone que la phtaléine bromée.

Son dérivé diacétylé $C^{20}H^{8}Br^{4}O^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}$ est fusible à 182-183°; il cristallise dans l'acétone, il est peu soluble de l'alcool, soluble dans l'acétone et dans l'acide acétique à chaud, très-soluble dans la benzine et dans le chloroforme.

Combinaisons de la phtalidéine avec les phénols. — Si à la solution sulfurique violette de la phtalidéine, on ajoute un phénol quelconque, il se produit une coloration rouge de sang et l'addition d'eau en sépare un précipité amorphe rouge. La combinaison avec le phénol est une poudre rouge brique qu'on n'a pas encore pu faire cristalliser. Elle se dissout dans les alcalis avec une couleur violette et présente du reste beaucoup d'analogie avec l'acide rosolique. Elle donne un dérivé bromé cristalsable, soluble en bleu dans les alcalis.

La phtalidéine donne une combinaison cristallisée par l'action de l'ammoniaque aqueuse à 160-200° ; cette combinaison est insoluble dans tous les dissolvants habituels; elle donne avec le dérivé phénolique de la phtalidéine, à 150-160°, un corps cristallisé que les alcalis dissolvent sans coloration et qui se dissout en bleu dans l'acide sulfurique.

Constitution de la phtalidéine.— Cette constitution peut se représenter par l'une des deux formules :



Dans le premier cas, la phtalidéine se distingue de son isomère, la phtaléine

$$C^{6}H^{4}<\begin{matrix}CO\text{-}C^{6}H^{4}OH\\CO\text{-}C^{6}H^{4}OH\end{matrix}$$

par la position des deux atomes d'oxygène qui sont liés tous deux aux deux carbones. Dans le second cas, il faut admettre la présence d'un groupe quinonique.

Sur l'anthranol; par MM. C. LIEBERMANN et TOPF (1).

L'acide iodhydrique agit énergiquement sur les oxyanthraquinones, en présence du phosphore. M. Rosensthiel a déjà signalé

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1201.

cette réaction sur la purpuroxanthine, qui donne un dérivé $C^{14}H^{10}O^4$ ou $C^{14}H^{12}O^4$, régénérant la purpuroxanthine par oxydation. Une réduction plus profonde lui a même donné de l'anthracène mélangé de ses hydrures.

L'anthraquinone (20gr) traitée par l'acide iodhydrique de 1,7 de densité (80gr) en présence du phosphore ordinaire (6gr), à l'ébullition, se transforme en dihydrure d'anthracène, qui cristallise en tables lamellaires fusibles à 108°. Si l'on diminue la quantité de phosphore (4gr au lieu de 6gr) et qu'on arrête l'ébullition après un quart d'heure, on obtient un produit qui, repris par l'alcool bouillant, fournit par le refroidissement des aiguilles jaunâtres qu'on purifie par dissolution dans la potasse faible et précipitation par HCl. Ce corps renferme $C^{14}H^{10}O$, soit :

$$C^6H^4<\begin{matrix}C(OH)\\ | \\ CH\end{matrix}>C^6H^4 \quad \text{ou} \quad C^6H^4<\begin{matrix}CO\\ CH^2\end{matrix}>C^6H^4.$$

La formation d'un dérivé monoacétylé $C^{14}H^9(C^2H^3O)O$ (aiguilles jaune clair, fusibles à 126-131°), montre que c'est la première formule qui exprime la constitution de l'anthranol.

L'anthranol fournit de l'anthracène par l'action de la poudre de zinc au rouge. L'acide azotique et l'acide chromique le transforment en anthraquinone. L'acide nitrique fumant et froid donne un dérivé nitré cristallisable en aiguilles. Les alcalis ne dissolvent guère l'anthranol qu'à l'ébullition ; la solution alcaline est jaune, mais très-oxydable. L'anthranol fond à 163-170° ; le peu de fixité de ce point de fusion tient sans doute à ce que le produit s'altère en partie à cette température ; chauffé plus fort, il devient vert, puis se charbonne sans donner de sublimé.

L'anthranol qui résulte d'une transformation du groupe quinonique est tout différent de l'anthrol décrit par M. Lincke (t. XXV, p. 34) et obtenu par la fusion de l'acide anthracènesulfureux avec la potasse : c'est cet anthrol qui est le véritable phénol de l'anthracène.

Les oxyanthraquinones et leurs isomères, la quinizarine, la chrysazine et l'acide chrysophanique donnent tous des dérivés de réduction cristallisables en aiguilles jaunes, solubles dans les alcalis, avec une couleur jaune fluorescente. Ces dérivés sont des oxyanthranols dont les auteurs poursuivent l'étude.

Sur la xanthopurpurine; par M. H. PLATH (1).

Cette combinaison, qui représente une dioxyanthraquinone, a été retirée par M. Schutzenberger de la garance, et obtenue par lui en réduisant la purpurine; MM. Liebermann et Fischer l'ont obtenue par réduction de la purpurinamide. Pour la préparer, on dissout 100 grammes de purpurine commerciale dans de la soude étendue, on fait bouillir et on y ajoute peu à peu 100 à 105 grammes de sel d'étain, également en solution alcaline. La couleur pourpre de la solution passe peu à peu au jaune rouge. On précipite alors par HCl, en faisant bouillir afin de décomposer la combinaison stannique de la xanthopurpurine, puis l'on fait cristalliser finalement cette dernière dans l'alcool.

La xanthopurpurine se sublime en aiguilles jaune rouge, fusibles à 262-263°. Elle cristallise dans l'acide acétique en aiguilles dures et brillantes. Le sel de sodium, obtenu par l'ébullition avec l'acétate de sodium, cristallise en aiguilles rouges. Les sels calciques et barytiques cristallisent en aiguilles rouge-brun; le premier renferme $C^{14}H^{6}CaO^{4}$.

Diméthylxanthopurpurine $C^{14}H^{6}(CH^{3})^{2}O^{4}$. — On l'obtient par l'action de l'iodure de méthyle en présence de la potasse, à 120°. Elle cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles d'un jaune clair, fusibles 178-180°.

Diéthylxanthopurpurine $C^{14}H^{6}(C^{2}H^{5})^{2}O^{4}$. — Aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, fusibles à 170°

Dibromoxanthopurpurine $C^{14}H^{6}Br^{2}O^{4}$. — Elle s'obtient par l'action directe du brome à froid et cristallise dans l'acide acétique en aiguilles étoilées, d'un jaune orange, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 227-230°.

Dibromoxanthopurpurinammonium $C^{14}H^{4}Br^{2}(OAzH^{4})^{2}O^{2}$. — Aiguilles feutrées rouges, obtenues par l'ébullition du dérivé dibromé avec l'acétate d'ammonium.

Dinitroxanthopurpurine $C^{14}H^{6}(AzO^{2})^{2}O^{4}$. — On fait agir à froid l'acide azotique de 1,48 de densité sur la xanthopurpurine. La solution jaune rouge se prend après quelque temps en une bouillie cristalline. Ce composé est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique; ce dernier l'abandonne en petites aiguilles rouge

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1204.

clair, fusibles à 249-250°. Son *sel de baryum* $C^{14}H^{4}(AzO^{2})^{2}Ba$ cristallise en aiguilles anhydres, d'un rouge foncé. Le *sel d'ammonium* $C^{14}H^{4}(AzO^{2})^{2}(AzH^{4})^{2}O^{4}$ cristallise en aiguilles soyeuses d'un jaune clair.

Si l'on fait passer un courant d'acide azoteux dans la solution sulfurique de xanthopurpurine, il se forme une bouillie cristalline. On verse celle-ci dans l'eau, on lave un peu le précipité brun formé, précipité qui n'est pas insoluble, on l'agite avec de l'éther et on évapore ce dissolvant qui laisse un résidu cristallin. Après cristallisation de ce produit dans l'acide acétique, on obtient des aiguilles dures, d'un bleu d'acier, avec des reflets rougeâtres, solubles dans l'eau, l'alcool, la benzine, l'éther, l'acide acétique, fusibles à 249°. Ce corps teint la laine en orange. Il est identique ou isomérique avec la dinitroxanthopurpurine décrite plus haut.

Sur quelques nouveaux dérivés de l'anthracène; par M. W.-H. PERKIN (1).

Traité par le chlore ou par le brome, l'anthracène, même maintenu en excès, donne, d'après MM. Graebe et Liebermann, le dérivé bichloré ou bibromé ; M. Anderson a décrit un dichlorure d'anthracène et un monochloranthracène ; le premier de ces corps est évidemment, d'après son mode de préparation, le dichloranthracène ; le second, un mélange de celui-ci et d'anthracène.

Dibromure d'anthracène $C^{14}H^{10}Br^{2}$. — Si l'on mélange, en quantités théoriques, des solutions sulfocarboniques d'anthracène et de brome, refroidies vers 0° ; on obtient une solution rouge qui se décolore peu à peu et qui laisse déposer de petits cristaux blancs et brillants. C'est le dibromure d'anthracène, qu'on purifie par des lavages à l'éther anhydre et par dessiccation dans le vide. Il cristallise en prismes obliques, qui deviennent bientôt jaunes et opaques, en dégageant de l'acide bromhydrique. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Il donne de l'anthraquinone par l'oxydation.

Monobromanthracène $C^{14}H^{9}Br$. — Il se forme par la décomposition du dibromure à froid, et plus rapidement à chaud :

$$C^{14}H^{10}Br^{2}-HBr=C^{14}H^{9}Br.$$

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 145.

On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Il se produit aussi par l'addition de brome à une solution sulfocarbonique d'anthracène, à la température ordinaire. On peut le retirer des eaux-mères du dibromanthracène en chassant le sulfure de carbone par distillation et faisant cristalliser par fractionnements, mais il est moins pur.

Le monobromanthracène fond à 100°. Il est soluble dans la benzine, l'acide acétique, le sulfure de carbone; moins facilement dans l'alcool. Il cristallise en longues aiguilles jaunes. Il se dissout avec une couleur verte dans l'acide sulfurique fumant. Sa solution benzinique donne avec l'acide picrique une combinaison ressemblant à l'alizarine.

Dichlorure d'anthracène $C^{14}H^{10}Cl^2$. — Si l'on fait passer peu à peu la quantité théorique de chlore dans une solution d'anthracène au centième, maintenue à 0°, il se dépose un produit cristallin blanc. C'est le dichlorure, qui est tout aussi instable que le dibromure, car il se décompose rapidement, même à la température ordinaire en HCl et *monochloranthracène* $C^{14}H^9Cl$. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la benzine et le sulfure de carbone.

Le monochloranthracène cristallise dans l'alcool en longues aiguilles d'un jaune d'or, très-solubles dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Il fond à 103°. L'acide sulfurique fumant le dissout avec une couleur verte; si l'on chauffe, la solution devient brune et paraît alors renfermer de l'acide anthraquinone-disulfureux.

Comme le bromanthracène, le monochloranthracène donne une combinaison picrique qui cristallise en magnifiques aiguilles écarlates.

Recherches sur les xylidines; par M. A.-W. HOFMANN (1).

Les xylidines étudiées par l'auteur ont été retirées des queues d'aniline où elles se sont formées en vertu de la transformation des monamines secondaires en monamines primaires supérieures (t. XVIII, p. 348).

On a traité 42 kilogrammes d'huiles d'aniline, bouillant de 200 à 240° par leur poids d'acide azotique de 1,3 de densité. Par le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1292.

refroidissement du mélange, il s'est séparé une masse saline qui a été turbinée. On a obtenu ainsi 50 kilogrammes d'un sel blanc ; on en a dissous 40 kilogrammes dans de l'eau, à l'aide d'un courant de vapeur ; la solution ainsi obtenue a laissé déposer, par le refroidissement, une seconde cristallisation, pesant 25 kilogrammes après turbinage.

C'est ce sel qui renferme la xylidine α, la seule que décrive aujourd'hui l'auteur. Les bases qu'on en sépare par la soude bouillent de 202 à 230° et fournissent immédiatement des cristaux par leur mélange avec les acides azotique ou chlorhydrique.

Les eaux-mères de la seconde cristallisation fournissent des bases distillant dans les mêmes limites de température ; ces bases fournissent des cristaux par le mélange avec l'acide azotique, mais non avec l'acide chlorhydrique ; elles renferment donc une autre xylidine dont le chlorhydrate est très-soluble.

Xylidine α. — Les bases distillant de 202 à 230° ne peuvent pas être séparées par la distillation fractionnée ; mais on y arrive facilement par la cristallisation de leurs dérivés acétylés. Ceux-ci s'obtiennent par l'ébullition prolongée des bases avec l'acide acétique cristallisable ; ils forment par le refroidissement une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, jusqu'à ce que les cristaux déposés par le refroidissement fondent à 127-128°.

L'*acétoxylide* ainsi obtenue cristallise en longues aiguilles aplaties blanches, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool. L'ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré la transforme en chlorhydrate de xylidine. Cette base, mise en liberté par la soude, distille à 212° (non corrigé) ; densité à 25°=0,9184.

Elle est identique à celle qui se produit par la méthylation de la paratoluidine à une haute température.

Les données relatives à cette base ne s'accordent qu'imparfaitement avec celles fournies par M. Denmelandt (t. VI, p. 210), et par M. Tawildarow (t. XIII, p. 361), de sorte qu'il reste des doutes sur son identité avec la xylidine étudiée par ces chimistes.

Dixylyle-sulfo-urée $CS[AzH.C^6H^3(CH^3)^2]^2$. — Elle a été obtenue par l'ébullition prolongée de la xylidine avec le sulfure de carbone. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, même bouillant, d'où elle cristallise en cristaux durs et brillants, fusibles à 152-153°.

Isosulfocyanate de xylyle. — Il s'obtient par la distillation de

la sulfo-urée avec P^2O^5 et forme un corps solide, mais fusible à basse température. Celui décrit autrefois par MM. Hofmann et Martius était liquide ; mais il a laissé déposer à la longue des cristaux très-fusibles, ce qui tend à indiquer que la xylidine étudiée alors était un mélange de deux xylidines.

Dixylylguanidine $CAzH[AzH^2C^6H^2(CH^3)^2]^2$. — Elle se produit facilement par la désulfuration de la sulfo-urée par l'oxyde de plomb, en présence de l'ammoniaque alcoolique. Elle cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, fusibles à 156-158° en s'altérant. Elle est soluble dans les acides.

Nitracétoxylide $C^6H^2(CH^3)^2(AzO^2).AzH.C^2H^3O$. — On introduit l'acétoxylide dans un mélange refroidi de 5 p. d'acide azotique et de 1 p d'acide sulfurique, puis on précipite la solution par l'eau. Elle cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles jaunâtres, fusibles à 172-173°. On n'a pas observé la formation d'un isomère.

Nitroxylidine $C^6H^2(CH^3)^2(AzO^2)AzH^2$. — Masse cristalline qui se sépare lorsqu'on ajoute de l'eau au produit de l'ébullition de la nitracétoxylide avec HCl concentré. Elle cristallise dans l'eau bouillante ou dans l'alcool en aiguilles oranges, fusibles à 69°, peu solubles à froid. Elle forme des sels qui sont décomposés par l'eau.

Cette nitroxylidine est différente de celles qu'on obtient par la réduction partielle des dinitroxylènes.

Xylène-diamine ou *diamidoxylène* $C^6H^2(CH^3)^2(AzH^2)^2$. — Si l'on verse de l'acide chlorhydrique sur un mélange de nitroxylène et d'étain en excès, il se produit une vive réaction ; quand elle est calmée, on chauffe pour la terminer ; on chasse l'acide chlorhydrique au bain-marie et on enlève l'étain dissous par H^2S, puis l'on précipite par la potasse. La diamine se dépose en lamelles brillantes, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool, qui la dissolvent facilement. Elle fond à 74-75° ; elle est inaltérable à l'air sec, mais brunit lentement à l'air humide. Les agents oxydants l'attaquent énergiquement en donnant un liquide brun ; de nouvelles recherches sont nécessaires pour établir si ce produit renferme une quinone.

Recherches sur l'acide rufigallique; par M. W. KLOBUKOWSKI (1).

Action de l'acide azotique. — L'acide rufigallique se dissout dans l'acide azotique fumant et froid avec élévation de température et dégagement de gaz. Si l'on emploie un acide azotique plus faible, il faut chauffer pour établir la réaction. Le gaz dégagé, est de l'acide carbonique, et le produit de la réaction constitue uniquement de l'acide oxalique.

L'alizarine, dans les mêmes conditions, donne un mélange d'acides phtalique et oxalique.

Action de SO^3 *et de* $S^2O^7H^2$. — L'acide sulfurique fumant dissout l'acide rufigallique avec une coloration pourpre, l'addition d'eau le précipite inaltéré. Si l'on chauffe la solution sulfurique, il se dégage de l'acide sulfureux sans qu'il se forme de sulfo-dérivé. Exposé aux vapeurs d'anhydride sulfurique, l'acide rufigallique se convertit en une bouillie violette épaisse d'où l'eau le sépare de nouveau. L'acide chlorosulfurique n'a, de même, pas fourni de dérivé sulfoconjugué.

Le brome et le pentachlorure de phosphore agissent plus ou moins profondément sur l'acide rufigallique, mais en donnan des produits dont l'étude n'est pas engageante.

Distillation avec la chaux ou la baryte. — Cette opération donne naissance à la naphtaline

$$C^{14}H^8O^8+4CaO=C^{10}H^8+4CO^3Ca;$$

mais la majeure partie de l'acide rufigallique se charbonne.

Action de l'anhydride acétique. — M. Schiff n'a obtenu qu'un dérivé tétracétylé de l'acide rufigallique; dans une note antérieure, MM. Klobukowski et Nœlting ont annoncé avoir obtenu un dérivé hexacetylé; les nouvelles expériences de l'auteur donnent un résultat moins affirmatif et le dosage de l'acétyle fixé n'a pas fourni de chiffres concluants.

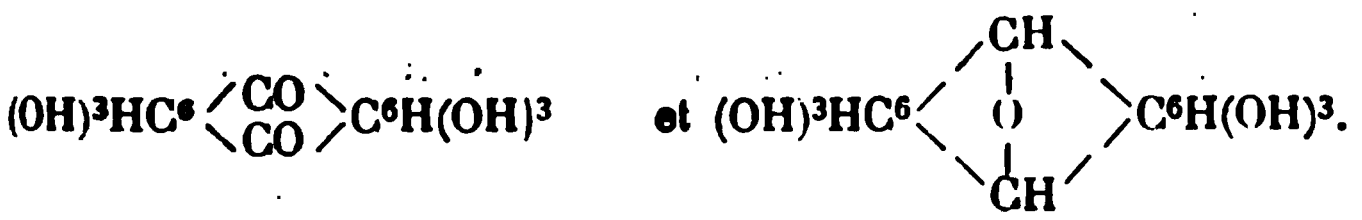
Action des agents réducteurs. — L'auteur confirme la production d'alizarine par l'action de l'amalgame de sodium, annoncée par M. Widmann (t. XXIV, p. 359). Les autres agents réducteurs sont sans action ou exercent une action différente.

L'action de HI (densité=1,96) en présence du phosphore, à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1256.

150-180°, ne donne que des produits résineux. On obtient de meilleurs résultats si l'on se contente de faire bouillir le mélange. Après une ou deux heures, on obtient une masse jaune, contenant des cristaux d'iodure de phosphonium. On traite le tout par l'eau et on lave à fond la partie insoluble, qui constitue une poudre fine, cristalline, jaune, formée d'aiguilles microscopiques. Ce corps se dissout dans l'acide sulfurique concentré, sans altération, à froid ; la solution se colore en bleu, puis en violet, si on la chauffe. L'acide azotique le transforme en acide oxalique ; la poudre de zinc, en anthracène. L'anhydride acétique le transforme en un dérivé acétylé cristallisant dans l'acide acétique chaud en aiguilles jaune verdâtre ; la solution acétique présente une belle fluorescence bleue. L'acide sulfurique et la soude dissolvent ce dérivé : le premier, avec une coloration d'abord verte, puis bleue ; la seconde, avec une coloration finale brune ; l'eau précipite de ces solutions des flocons de couleur foncée. L'analyse de cette combinaison a conduit à la formule $C^{26}H^{22}O^{13}$. L'auteur admet, sans en donner la preuve, que cette formule représente un dérivé hexacétylé $C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3}O)^{6}O^{7}$, de sorte que le produit de réduction lui-même se représenterait par la formule $C^{14}H^{10}O^{2}$, qui, du reste, est confirmée par l'analyse directe. (Il est à remarquer que la composition centésimale de ce produit et celle de son dérivé acétylé sont très-voisines).

L'auteur représente l'acide rufigallique $C^{14}H^{8}O^{8}$ et son dérivé de réduction $C^{14}H^{10}O^{7}$ par les formules de structure :



Action du phénol sur quelques alcaloïdes du quinquina ; par M. O. HESSE (1).

Le mélange de solutions alcooliques de phénol et de cinchonidine (à molécules égales) occasionne un dépôt oléagineux qui cristallise peu à peu. Si l'on emploie de l'alcool fort, on obtient immédiatement le corps cristallisé. Ce composé renferme $C^{6}H^{6}O.2C^{20}H^{24}Az^{2}O$; l'auteur le nomme *sémiphénolcinchonidine*.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 160.

Il se décompose lorsqu'on cherche à le faire cristalliser. Il se combine à l'acide sulfurique pour donner le sulfate de phénolcinchonidine décrit par l'auteur.

La solution alcoolique de sémiphénolcinchonidine possède une réaction alcaline. L'addition d'une très-petite quantité de chlorure ferrique donne un précipité d'hydrate ferrique; une plus grande quantité de Fe^2Cl^6 colore la solution en jaune foncé; la réaction du phénol est donc masquée. Les acides étendus, en excès, décomposent la sémiphénolcinchonidine en la séparant du phénol; l'acide azotique étendu colore la solution en rouge-brun. L'acide azotique concentré donne d'abord une solution incolore, qui jaunit peu à peu et devient finalement brune.

En modifiant les proportions de phénol et de cinchonidine, on obtient la *sesquiphénolcinchonidine* $2C^{20}H^{24}Az^2O,3C^6H^6O$, qui forme des cristaux incolores et brillants, inaltérables à l'air et perdant tout leur phénol à 130°. On ne peut pas la soumettre à une nouvelle cristallisation.

Traitée par l'acide sulfurique étendu, elle fournit le sel

$$2C^{20}H^{24}Az^2O,C^6H^6O.SO^3+5H^2O.$$

La cinchonidine paraît ne pas pouvoir se combiner à une plus grande quantité de phénol. Les alcaloïdes dextrogyres (quinidine, cinchonine, quinamine) ne paraissent pas à l'état de liberté se combiner au phénol.

Recherches sur la cinchonine; par M. H. WEIDEL (1).

L'auteur a décrit (t. XXII, p. 564) quatre acides produits par l'oxydation de la cinchonine. Il a reconnu depuis la présence d'un cinquième acide azoté parmi ces produits d'oxydation. Cet acide se trouve dans les eaux mères qui ont laissé déposer les dernières portions d'acide cinchoninique et d'acide cinchoméronique. Ceux-ci ne pouvant être séparés des dernières eaux-mères par cristallisation, on avait neutralisé par l'ammoniaque et précipité par le nitrate d'agent. Ce précipité, qui renferme le nouvel acide, avait été décomposé par HCl, les acides cinchoninique et cinchoméronique restants cristallisèrent après concentration et laissèrent une eau mère sirupeuse brune, qui fut abandonnée à elle-

(1) *Wiener Sitzungsberichte*, t. LXXII, p. 484.

même. Après six mois, il s'y déposa de petits grains cristallins qui augmentèrent par l'agitation et qui devinrent très-abondants après quelques semaines. Le tout ayant été repris par l'alcool, la partie siropeuse entre en dissolution et il resta une poudre cristalline jaune.

Pour purifier ce corps, qui est extrêmement soluble dans l'eau, on ajoute à sa solution concentrée de l'acide chlorhydrique, qui forme avec lui une combinaison moins soluble, puis on lave à l'alcool la poudre cristalline qui se dépose. Celle-ci a pour composition $C^{16}H^{18}Az^{2}O^{5}.HCl$. L'oxyde d'argent enlève HCl à cette combinaison, mais il se réduit en même temps de l'argent.

Le *chloroplatinate* $(C^{16}H^{18}Az^{2}O^{5}.HCl)^{2}PtCl^{4}$ forme un précipité floconneux jaunâtre, peu soluble, devenant peu à peu cristallin.

L'*azotate*, obtenu par double décomposition entre le chlorhydrate et l'azotate d'argent, se dépose en croûtes formées de cristaux prismatiques brillants, jaunes; il est très-soluble, ses cristaux sont anhydres et renferment $C^{16}H^{18}Az^{2}O^{5}.HAzO^{3}$. L'acide azotique n'attaque pas ce sel à 180°.

Le *sulfate* $(C^{16}H^{18}Az^{2}O^{5})^{2}H^{2}SO^{4}$ cristallise en aiguilles microscopiques blanches, très-solubles.

Tous ces sels, ainsi que le corps libre, possèdent la propriété de réduire le tartrate cupro-potassique; il n'est donc pas douteux que ce corps est identique avec celui qu'ont signalé MM Caventou et Willm (t. XII, p. 219).

La formation d'un composé $C^{16}H^{18}Az^{2}O^{5}$ plaide en faveur de la formule :

assignée par l'auteur à la cinchonine.

L'oxydation de la cinchonidine donne absolument les mêmes produits que celle de la cinchonine.

Sur la préparation de la nicotine; par M. W. KIRCHMANN [1].

Du tabac, préalablement trempé dans du carbonate de soude, est introduit dans un vase en fer battu, muni de deux tabulures: l'une, qui porte un tube plongeant jusqu'au fond du vase, est destinée

(1) *Archiv der Pharmacie*, t. IX, p. 209.

à faire passer un courant de gaz carbonique dans l'appareil; l'autre tubulure porte un tube de dégagement qui donne issue à ce gaz. L'appareil est du reste hermétiquement clos. Le tube de dégagement plonge dans un mélange d'alcool et d'acide sulfurique étendu. On chauffe au bain-marie et on fait marcher le courant de gaz carbonique; celui-ci entraîne la nicotine qui vient se condenser dans l'acide sulfurique alcoolique. On traite la solution sulfurique par la baryte, on évapore à sec et on traite le résidu par l'éther, qui dissout la nicotine mise en liberté.

La solution acide de sulfate de nicotine, étant neutralisée par de l'hydrate d'alumine, fournit de beaux cristaux octaédriques qui ne peuvent être qu'un alun de nicotine.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Nouveau procédé de recherche du cuivre, du cadmium et du bismuth; par M. Malvern W. ILES (1).

Cette méthode s'appuie sur la précipitation de ces métaux par le ferricyanure de potassium et sur l'action du cyanure de potassium sur ce précipité.

Le ferricyanure de potassium (dissous dans 38 parties d'eau) donne avec les sels de cuivre et de bismuth un précipité brun jaunâtre; avec les sels de cadmium, un précipité jaune pâle. Les ferricyanures de cuivre et de cadmium se dissolvent entièrement dans un léger excès de cyanure de potassium qui les transforment en ferrocyanures, tandis que celui de bismuth y est insoluble et se transforme en hydrate, qu'on caractérise par un essai au chalumeau. La solution filtrée est partagée en deux; le cadmium est recherché d'un côté par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque puis d'hydrogène sulfuré, qui produit comme on sait un précipité jaune de sulfure de cadmium, tandis que le cuivre n'est pas précipité. Le cuivre est décelé dans l'autre moitié de la liqueur par l'acide chlorhydrique qui y produit un précipité rouge brun de ferrocyanure de cuivre.

Les réactions ci-dessus sont exprimées par les équations :

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 16.

$$Fe^2Cy^{12}Bi^2 + 8KCy + 6H^2O = 2Bi(HO)^3 + 2FeCy^6K^4 + 6HCy + Cy^2$$
$$Fe^2Cy^{12}Cd^3 + 14KCy = 3(CdCy^2.2KCy) + 2FeCy^6K^4 + Cy^2$$
$$Fe^2Cy^{12}Cu^3 + 14KCy = 3(CuCy^2.2KCy) + 2FeCy^6K^4 + Cy^2$$
$$2CuCy^4K^2 + FeCy^6K^4 + 8HCl = FeCy^6Cu^2 + 8HCy + 8KCl.$$

Sur le xanthate de potassium employé pour le dosage du sulfure de carbone, des sels de cuivre et des alcalis caustiques, même en présence des carbonates alcalins et des combinaisons sulfurées; par M. E.-A. GRETE (1).

M. Vogel a déjà recommandé la réaction des xanthates sur les sels de cuivre pour la recherche qualitative du sulfure de carbone dans le gaz. Cette réaction peut aussi servir à son dosage. A cet effet, on transforme le sulfure de carbone en xanthate de potassium (2) qu'on titre à l'aide d'une solution normale au 50e de sulfate de cuivre, renfermant par conséquent 0gr,0012672 de cuivre par 1cc, ce qui correspond à 0,006404 de xanthate de potassium et à 0gr00304CS2. On peut aussi employer la liqueur normale au 20e (1cc=0gr006168.Cu).

Pour obtenir cette liqueur, on pèse 3gr,168 de sulfate de cuivre, on le dissout dans l'eau et on y ajoute du sel de Seignette et du carbonate de soude jusqu'à redissolution du précipité, puis on étend à 1 litre. Il faut éviter la présence de l'ammoniaque et des alcalis caustiques.

Le précipité de xanthate de cuivre se dépose très-facilement par l'agitation et la fin de la réaction se reconnaît à l'absence de trouble lorsqu'on ajoute une nouvelle goutte de liqueur cuivrique. Le xanthate de potassium contenant un excès d'alcali caustique, il faut saturer celui-ci par de la crème de tartre ou plutôt par du bicarbonate de soude.

Dosage du cuivre. — Inversement, le xanthate de potassium peut servir au dosage du cuivre. Pour cela, on dissout un poids connu du sel de cuivre à analyser dans un mélange de sel de Seignette et de cabonate de soude, puis on y verse une solution titrée de xanthate de potassium, dont il faut vérifier chaque fois le titre avec la solution titrée du cuivre. Les résultats sont très-exacts.

Dosage des alcalis caustiques. — Comme chaque atome de

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. IX, p. 921.
(2) L'auteur ne donne, à cet égard, aucune indication.

cuivre précipité à l'état de xanthate met en liberté 2 molécules d'alcali caustique, le procédé ci-dessus permet d'évaluer ce dernier, même en présence des carbonates et des sulfures. La substance à analyser, aussi déshydratée que possible, étant dissoute dans l'alcool absolu, on la traite par le sulfure de carbone, l'alcali caustique seul transforme instantanément celui-ci en xanthate ; les sulfures alcalins agissent de même. Pour en tenir compte, on précipite d'abord par la liqueur de cuivre jusqu'à précipitation du sulfure et du sulfocarbonate, précipitation dont on reconnaît le terme par l'emploi d'un papier de plomb, on achève ensuite le titrage et chaque atome de cuivre précipité accuse la présence de 2KHO ou K^2O dans l'essai.

Dosage du mercure ; par MM. TUSON et E. NEISON (1).

Les auteurs recommandent, pour tous les sels de mercure, la méthode proposée par Hannay pour le dosage du chlorure mercurique. L'addition d'ammoniaque ou d'un sel d'ammonium produit dans les solutions alcalines des sels de mercure un précipité opalescent blanc, qui se redissout par l'addition d'une solution titrée de cyanure de potassium ; la fin de l'opération est facilement accusée par la disparition de l'opalescence bleuâtre, qui persiste aussi longtemps qu'il reste une trace de précipité. L'approximation que donne cette méthode est de 0,02 $^0/_0$; elle est encore de 0,2 $^0/_0$ lorsque la quantité de mercure à doser n'est que de quelques milligrammes.

Essais des minerais de chrome ; par M. DITTMAR (2).

La méthode de M. Dittmar est fondée sur la solubilité des minerais de chrome pulvérisés dans un fondant composé de borax et de carbonates alcalins et sur leur oxydation par l'air, quand il sont ainsi dissous.

On fond au creuset de platine 2 parties de verre de borax avec 3 parties de carbonate sodico-potassique jusqu'à expulsion de

(1) *Chemical News*, t. XXXIII, p. 238.
(2) *Iron*, 1876, p. 131.

l'acide carbonique, on coule la masse fondue sur une lame de platine et on la conserve pour l'usage.

Pour l'attaque d'un minerai, on en fond 0gr,5 avec 5 à 6 grammes du fondant ci-dessus dans un creuset couvert, sur une bonne lampe Bunsen ; après 5 minutes, on enlève le couvercle et on incline le creuset de manière à faciliter l'accès de l'air. On agite le mélange avec un fil de platine et on pousse le feu qu'on maintient 3/4 d'heure. On fait ensuite digérer la masse fondue avec de l'eau, on ajoute un peu d'alcool pour réduire le manganate, s'il y en a ; on chasse l'alcool par évaporation et l'on filtre en épuisant bien le résidu par l'eau bouillante. La solution renferme tout le chrome à l'état de chromate alcalin, car l'auteur s'est assuré que la désagrégation du minerai est complète par une seule fusion. Le dosage peut être effectué par la méthode volumétrique.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur le cristal plastique de Dinas ; par M. C. BISCHOF (1).

Le produit désigné sous ce nom est un ciment éminemment réfractaire et doué d'une plasticité remarquable, provenant de la fabrique de ciment de Portland de MM. Rieth et O'Brien à Bonn. C'est une poudre douce au toucher, d'un gris jaunâtre, pâle, très-ténue. Traitée par l'eau, elle lui cède un peu de chaux qui la rend alcaline et elle fournit une pâte facile à travailler et qui acquiert de la dureté après quelques heures. La masse, durcie lentement à l'air, puis portée progressivement jusqu'à 170°, éprouve un retrait linéaire de 5 à 5,5 %. Portée ensuite au rouge blanc, elle se fritte et acquiert la dureté de la pierre, mais ne subit plus de changement de volume. Elle est d'un gris jaunâtre uniforme, grenue et homogène ou parsemée de fragments de quartz, lorsque le produit primitif n'était pas très-fin, mais exempte de fissures. Si on la porte à la température de fusion du platine, elle se vitrifie à la surface et devient caverneuse dans l'intérieur.

Voici la composition trouvée par l'auteur pour ce ciment. Nous y joignons une autre analyse de M. Seger :

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXI, p. 345 et CCXXII, p. 570.

	Bischof.	Seger.
Silice	86,42	87,89
Alumine	9,33	7,17
Oxyde de fer	0,86	0,82
Chaux	0,34	0,95
Magnésie	0,22	»
Alcalis	0,37	»
Perte au feu (CO^2,H^2O)	2,40	3,04
	99,94	99,87

Sur la fabrication du verre soluble à l'aide de la terre à infusoires; par M. F. CAPITAINE (1).

Les méthodes actuellement suivies pour la fabrication du verre soluble sont la méthode anglaise, qui consiste à traiter le silex (pierre à fusil) par une lessive alcaline (de 1,25 à 1,3 de densité), sous une pression de 5 à 6 atmosphères ; la seconde, en quelque sorte continentale, repose sur la fusion d'un mélange de sable, de soude, de sulfate et de charbon et sur la dissolution de la masse vitreuse ainsi obtenue. La première méthode est plus économique, mais elle donne toujours un silicate très-caustique ; le rapport de l'alcali à la silice y est comme 1 à 2. La terre à infusoires, très-abondante dans l'Allemagne du Nord, se dissout avec beaucoup plus de facilité dans les alcalis, et l'on obtient avec une lessive de 1,2 de densité, sous une pression de 3 atmosphères, un silicate trois fois plus riche en silice. Il y aurait donc tout avantage à faire servir cette silice soluble à la fabrication des silicates alcalins. Seulement, pour obtenir un produit incolore, on est obligé de soumettre la terre à une calcination préalable, dans le but de détruire les matières organiques qui l'accompagnent et qui coloreraient fortement la lessive alcaline. Or, ce n'est que tout récemment qu'on s'est livré industriellement à cette calcination, assez difficile à cause du peu de conductibilité du produit.

C'est avec cette terre calcinée que l'auteur à entrepris une série d'essais pour la fabrication du verre soluble.

Une lessive de soude de 1,22 à 1,24 de densité est introduite dans un digesteur, muni d'un arbre à palettes. On y fait tomber

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXII, p. 363.

peu à peu, en agitant, une quantité de terre calcinée calculée de manière à saturer la soude (2p,8 de terre, supposée pure, pour 1p d'hydrate de soude). On ferme alors le digesteur et l'on chauffe le contenu par un courant de vapeur d'eau sous une pression de 3 atmosphères; on maintient cette pression pendant 3 heures. Lorsque la dissolution est effectuée, le dépôt de la partie insoluble se fait rapidement. Si la dissolution n'est pas complète, ou si la terre est en excès, la clarification du liquide ne s'opère que difficilement. La même chose a lieu si l'on emploie de la soude trop concentrée (de 1,3 de densité, par exemple) car la densité de la lessive de silicate (1,25) est trop forte pour que le sable et l'oxyde de fer puissent se déposer facilement. Il faut arriver à donner cette lessive de silicate une densité de 1,18 (si la densité de cette lessive est moins forte que celle de la soude employée, cela tient à la condensation d'une certaine quantité de vapeur d'eau).

Pour préparer le silicate de potasse, on devra augmenter de 10 à 15 % la proportion de terre calcinée et chauffer sous pression pendant 1 à 2 heures de plus.

La terre à infusoires peut aussi servir à neutraliser le silicate alcalin obtenu par la méthode anglaise.

Note sur le sens des mots fer et acier; par **M. L. GRUNER** (1).

La confusion qui s'est introduite peu à peu dans la nomenclature des fers et des aciers a engagé plusieurs ingénieurs et métallurgistes à provoquer la formation d'une commission internationale chargée de soumettre au monde industriel, une nomenclature générale des fers. Cette commission s'est constituée à l'occasion de l'Exposition de Philadelphie. Elle était composée MM. Lowthian Bell, Tunner, L. Gruner, H. Wedding, R. Akermann, A.-L. Holley et F. Egleston. Voici la nomenclature que recommande la commission dans son rapport :

« 1. Tout composé ferreux malléable, comprenant les éléments ordinaires de ce métal, et obtenu soit par la réunion de masses pâteuses, soit par paquetage ou tout autre procédé n'impliquant pas la fusion, et qui d'ailleurs ne durcit pas sensiblement par la trempe, bref, tout ce que l'on a désigné jusqu'à ce jour par le

(1) *Revue universelle des mines*, t. XL, p. 436.

nom de *fer doux* (wrought-iron) sera appelé à l'avenir *fer soud* (*Weld-iron*, en anglais ; *Schweiss-Eisen*, en allemand).

« 2. Tout composé analogue qui, par une cause quelconque durcit sous l'action de la trempe et fait partie de ce que l'on appelle aujourd'hui *acier naturel*, *acier de forge* ou plus particulièrement *acier puddlé* (*puddled-steel* sera appelé *acier soud* (*Weld-Steel*, *Schweiss-Stahl*.)

« 3. Tout composé ferreux malléable, comprenant les éléments ordinaires de ce métal, qui aura été obtenu à l'état *fondu*, mais qui ne durcit pas sensiblement sous l'action de la trempe, sera appelé *fer fondu* (*Ingot-iron* ; *Fluss-Eisen*). »

« 4. Tout composé pareil, enfin, qui, par une cause quelconque, durcit sous l'action de la trempe, sera appelé *acier fondu* (*Ingot-steel*, *Fluss-Stahl*). »

M. Gruner fait suivre ce rapport de quelques observations ayant pour objet de faire ressortir le caractère général de cette nomenclature qui, loin d'exclure, appelle plutôt des noms *spécifiques*, chargés de faire connaître les usages, les qualités spéciales, les procédés de fabrication, etc. On distinguera donc nécessairement les *fers soudés au bois* et les *fers soudés au coke*, ou les *fers affinés au bois* et les *fers puddlés*. De même, on distinguera toujours, parmi les *aciers naturels*, les aciers *puddlés*, *corroyés*, etc.; parmi les aciers et les fers doux *fondus*, les aciers et fers doux *Bessemer*, *Martin*, *Siemens*, etc.; les aciers fondus *fins*, ou *aciers au creuset*, etc.; les aciers fondus *doux*, *mi-durs*, *durs*, etc. Ces noms *spécifiques* doivent toujours être subordonnés aux noms *génériques* définis ci-dessus.

Dégagement d'ammoniaque observé lors de la rupture de certaines barres d'acier; par **M. BARRÉ** (1).

Ce phénomène a été observé à l'usine d'Anina, en Hongrie, sur un rail d'acier qui venait d'être brisé sous le mouton. L'ammoniaque était perceptible à l'odeur, à la distance de plusieurs pas; un papier rouge de tournesol était bleui par son application à la surface de rupture du rail. Cette surface mouillée émettait des bulles de gaz pendant environ un quart-d'heure. L'acier avait été fabriqué dans un four à gaz, par le procédé Siemens. Le même

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1178.

phénomène a été observé à Reschitza sur certains aciers Bessemer.

Sur un moyen rapide de dosage de la chaux en présence de la magnésie et sur l'application de la magnésie à la défécation des jus sucrés; par MM. C. BERNARD et L. EHMANN (1).

L'insolubilité de la magnésie dans les liqueurs sucrées permet de la séparer de la chaux.

Cette insolubilité permet, en outre, d'appliquer la magnésie à la défécation des jus sucrés. La défécation de 1 litre de vesou, par exemple, n'exige que 3 à 5 grammes de magnésie, et le liquide déféqué filtre avec facilité. On peut employer indistinctement la magnésie hydratée, la magnésie calcinée, le carbonate ou le phosphate de magnésie. L'excès de défécant ne se combine pas au sucre et reste dans les écumes, ce qui rend inutile la carbonatation des jus.

L'expérience a montré que ce procédé donne en sucre blanc de premier jet un rendement de 6 à 7 $^0/_0$ plus élevé que celui qu'on obtient généralement, et le sucre obtenu ne le cède en rien, comme qualité, au sucre obtenu par les autres procédés.

Sur l'emploi des sulfures alcalins pour le dépilage des peaux; par M. BÉNARD (2).

L'auteur propose de substituer à la pâte à l'orpin et à la chaux le sulfhydrate de sulfure de calcium, dont l'emploi est à la fois plus économique et plus salubre.

Revue des Brevets français.

110818. — *Procédé de fabrication d'encres concentrées et sirupeuses de toutes natures et de toutes nuances.* — MESSENER, 19, rue des Tournelles; 29 décembre 1875.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1339.
(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie* (4), t. XXIV, p. 379.

110903 et 110904. — *Matières colorantes applicables aux arts et à l'industrie, dites selon nuances, outremer pourpre et outremer brun ou outremer vert et outremer jaune.* — Guimet, repr. par Feuillat, 14, rue Ferrandière, à Lyon ; 6 janvier 1876.

Ces matières sont obtenues comme l'outremer ordinaire, en remplaçant le soufre par le sélénium et par le tellure.

110916. — *Méthode d'évaporation des liquides salins et autres.* — Romein, 140, rue Solferino, à Lille ; 14 janvier 1876.

Les bassins d'évaporation sont construits à la suite des fours à potasse ou à soude. Des disques tournants plongent en partie dans le liquide à évaporer ; les gaz chauds, sortant du four, passent au-dessus du liquide et circulent entre les disques de manière à favoriser l'évaporation du liquide qui mouille constamment les deux faces de ces disques.

110989. — *Perfectionnements dans la production des teintures d'aniline.* — Wolff et Betly, repr. par Armengaud aîné, 45, rue Saint-Sébastien ; 6 janvier 1876.

On traite un mélange d'aniline ou de toluidine, xylidine, etc., et de nitrobenzine ou de nitrotoluène, nitroxylène, etc., par certains sels métalliques, à 190-200° ; par exemple, par le protochlorure d'étain solide ou dissous. La matière colorante produite est extraite par l'eau acidulée, soit à l'ébullition, soit en vase clos, puis précipitée par un sel de soude ou autre.

L'aniline et la nitrobenzine pures donnent un bleu verdâtre ou un blanc noirâtre. S'il y a un mélange de toluidine ou de nitrotoluène, on obtient un noir plus ou moins bleuâtre, un noir pur ou un noir rougeâtre, suivant la proportion de toluidine.

On traite par exemple 3 parties d'aniline par 2 parties de protochlorure d'étain et 1 partie de nitrobenzine On chauffe à 200-220° jusqu'à ce que le produit se dissolve dans l'eau avec une couleur jaune brun. On traite ensuite par la vapeur d'eau pour enlever l'excès d'aniline, etc., et on extrait par l'eau acidulée bouillante. On sépare l'étain par la soude caustique, on fait bouillir de nouveau avec de l'eau acidulée, on filtre et on précipite par le sel marin.

Le résidu peut être employé pour vernis coloré.

Clichy.—Imprimerie Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnieres (462, 5-7).
Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 4 MAI 1877.

Présidence de M. Wurtz.

M. GRAWITZ, chimiste, 1, boulevard Henri IV, est nommé membre résidant.

M. BAYNE, au laboratoire de l'École de médecine, est nommé membre non résidant.

La Société reçoit : *Verhandlungen des Naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg*, t. I, livr. V.

M. BOUGAREL présente une note relative à une nouvelle matière colorante accompagnant la chlorophylle dans les feuilles de noyer et qu'il nomme *érythrophylle*.

Il fait en outre connaître une matière accompagnant l'amygdaline dans les feuilles de laurier-cerise et de pêcher; cette matière avait été considérée jusqu'à présent comme de la matière grasse. Il a obtenu ce produit sous la forme d'une poudre blanche formée par de petits grains cristallins. Cette matière est insoluble dans l'eau et les acides acétique et chlorhydrique, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Sa solution alcoolique est neutre aux réactifs colorés, elle dévie à droite le plan de la lumière polarisée.

Le point de fusion de ce corps est à 170°. Lorsqu'on le chauffe au-dessus de 200°, il émet des vapeurs offrant l'odeur du caoutchouc brûlé. M. Bougarel a combiné ce corps à la potasse et à la soude et a obtenu ainsi des sels cristallisés en aiguilles prismatiques qui, traitées par un acide, régénèrent le corps primitif. Il poursuit toujours cette étude.

M. Riban communique un travail de M. Gerber sur la production des chromites analogues au fer chromé.

Ces chromites sont obtenus par l'action des chlorures métalliques sur le bichromate de potassium au rouge.

M. Salet présente à la Société une épreuve d'un tableau quadrillé destiné à faciliter les recherches spectrales.

Les principales raies métalliques y ont été gravées avec leurs longueurs d'onde, sur une échelle verticale. L'on n'a donc plus, pour construire la courbe de conversion en longueurs d'onde des divisions de l'échelle arbitraire du spectroscope, qu'à reporter celles-ci sur la ligne horizontale et à élever une perpendiculaire jusqu'au point d'intersection avec la ligne gravée correspondant à la longueur d'onde de la raie observée. On réunit tous les points ainsi déterminés par une courbe continue.

M. Étard fait connaître un sulfate de chrome correspondant au sulfate d'alumine à 18 molécules d'eau. Ce sel est violet et a pour composition $Cr^2(SO^4)^3+18H^2O$; il perd $12H^2O$ à 100° et le reste au rouge. Il a obtenu en outre un sulfate double de chrome et de potassium différent des aluns et ayant pour composition $Cr^2(SO^4K)^6$; ce sel répond au chlorure de chrome Cr^2Cl^6, dans lequel les 6 atomes de chlore sont remplacés par 6 fois le groupe $(SO^4K)'$.

M. Wurtz indique quelques modifications apportées par M. Makris au procédé de Will et Varrentrapp pour le dosage de l'azote. Ces modifications ont pour but de remédier à deux causes d'erreur inhérentes à ce procédé. Ces causes sont : l'oxydation partielle de l'ammoniaque par le passage de l'air à travers le tube à la fin de l'opération; la décomposition partielle de l'ammoniaque sous l'influence de la chaleur. Ces causes d'erreur peuvent être écartées par l'addition de sucre à la matière, dans le but de mélanger au gaz ammoniac des gaz inertes. L'extrémité fermée du tube est remplie en outre d'un mélange de chaux sodée et de sucre destiné à fournir les gaz nécessaires pour balayer le tube, au lieu d'air.

M. Friedel, en son nom et au nom de M. Crafts communique quelques expériences relatives, entre autres, à l'action de l'aluminium et du chlorure d'aluminium sur les chlorures, notamment sur le chlorure d'amyle; cette action donne naissance à un vif

dégagement d'acide chlorhydrique, à des gaz combustibles formés d'hydrures saturés, non absorbables par le brome, et à des produits condensés.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur quelques dérivés de l'éther acétylacétique ; par M. Eug. DEMARÇAY.

Des travaux publiés récemment par différents chimistes m'obligent à publier, avant qu'il soit terminé, les premiers résultats d'un travail que j'ai entrepris depuis quelque temps déjà. J'ai annoncé l'année dernière qu'en faisant réagir la potasse alcoolique sur l'éther acétylisopropylacétique, soit monobromé, soit dibromé, on obtenait deux nouveaux acides qui paraissaient se rapprocher des acides angélique et oxyangélique. J'ai depuis repris l'étude de ces corps, et, les ayant préparés dans un plus grand état de pureté, j'ai trouvé qu'ils s'éloignaient complétement de ces derniers acides.

Le premier de ces corps fond à 123-124° environ ; il répond, d'après plusieurs analyses concordantes, à la formule :

$$3C^6H^8O^2+H^2O.$$

Cette formule exige 61,01 C et 7,33 H ; j'ai trouvé, comme moyenne de plusieurs analyses concordantes, 60,96 C et 7,40 H.

La molécule d'eau ne peut être dégagée qu'à une assez haute température. Ce produit cristallise avec une grande facilité ; l'évaporation lente de sa solution dans l'éther l'abandonne sous la forme de cristaux de plusieurs centimètres de long. Il paraît appartenir au type orthorhombique. Quoique présentant une réaction légèrement acide, il diffère des acides ordinaires sous plusieurs rapports. Ainsi sa solution fournit, avec le perchlorure de fer, une coloration rouge violacé intense. Le perchlorure de phosphore l'attaque en dégageant de l'acide chlorhydrique, mais le produit formé ne se décompose pas par l'eau comme les chlorures de radicaux d'acides. En outre, il n'a pas été possible d'ob-

tenir de sel cristallisé avec aucune base. Néanmoins, je désignerai ce corps par le nom d'acide *hexique*. Cet acide, ou le résultat de son attaque par le perchlorure de phosphore, fournit, avec le brome, des dérivés bien définis.

Quant au produit que l'on obtient par l'action de la potasse alcoolique sur le dérivé dibromé de l'éther acétylisopropylacétique, produit que je désignerai sous le nom d'acide *hexénique*, il se présente, par évaporation très-lente de sa solution alcoolique, en cristaux nets de forme très-probablement clinorhombique. Il fond à 187°. Malgré de nombreux essais, je n'ai pu l'obtenir absolument pur; aussi ne puis-je pas être sûr de sa formule. Celle qui s'accorde le mieux avec les analyses est celle d'un *acide oxyhexique*.

$$3C^6H^8O^3+H^2O.$$

(Elle exige 53,75 C et 6,46 H : j'ai trouvé 53,63 et 6,80.)

Le résultat de ces expériences m'ayant semblé assez inattendu, j'ai voulu savoir si d'autres homologues dérivés de l'éther acétylacétique fourniraient des résultats analogues. J'ai donc examiné l'éther acétyléthylacétique et l'éther acétylméthylacétique. Ces deux éthers, traités à froid par une molécule de brome, puis par la potasse alcoolique, m'ont fourni deux produits correspondant parfaitement à l'acide hexique, rougissant en solution aqueuse par le perchlorure de fer et cristallisant avec la plus grande facilité. Les acides produits, que je désigne par les noms d'acides *pentique* et *tétrique*, présentent la composition d'homologues inférieurs de l'acide hexique. Comme lui ils retiennent un tiers de molécule d'eau de cristallisation. Leurs formules sont donc :

$$3C^5H^6O^2+H^2O \quad \text{et} \quad 3C^4H^4O^2+H^2O.$$

Le point de fusion de l'acide pentique, pris sur un échantillon encore impur, s'est trouvé situé vers 150°. Celui de l'acide tétrique, coloré un peu en jaune, s'est trouvé entre 189 et 190°.

Si, au lieu de faire réagir une seule molécule de brome sur les éthers acétyléthylacétique et acétylméthylacétique, on en fait réagir deux, on obtient, par l'action de la potasse alcoolique, deux acides ressemblant à s'y méprendre à l'acide hexénique, et que je désignerai sous les noms d'*acides penténique* et *tétrénique*. Ces acides n'ont été encore obtenus qu'à un état trop impur, pour être soumis à l'analyse. A cet état ils fondaient, l'acide penténique, de 196 à 198°, l'acide tétrénique, de 202 à 204°.

Ces faits me semblent prouver que, au moyen de l'éther acétylacétique, on peut obtenir deux séries d'acides correspondant aux formules :

$$3C^nH^{2n-4}O^2+H^2O \quad \text{et} \quad 3C^nH^{2n-4}O^3+H^2O.$$

acides qui, pour les termes les plus bas, fondent, ainsi que le démontrent les nombres précédents, à une température d'autant plus élevée, que leur molécule est plus simple.

Quant à ce qui touche la formule rationelle de ces corps, il serait sans doute prématuré de rien affirmer sur ce point. Je ferai pourtant remarquer que le point d'ébullition de l'un d'eux, l'acide hexique (260-270° avec décomposition partielle), semblerait indiquer que cette formule ne peut être doublée. On serait dès lors tenté de rapprocher ces corps de dérivés dihydroxylés d'un carbure C^4H^4 et de ses homologues, rapprochement que confirmeraient un certain nombre de propriétés de ces composés.

Je poursuis actuellement l'examen de ces produits, dont l'étude a été commencée au laboratoire de M. Cahours, à l'École polytechnique.

Recherches sur l'hématine; par M. Paul CAZENEUVE.

Préparation et composition. — Nous avons proposé pour préparer l'hématine le procédé suivant :

On prend du sang défibriné, on le traite par deux fois son volume d'éther à 56° du commerce (qui contient toujours au moins 25 °/₀ d'alcool). On agite fortement ; au bout de 24 heures le sang est coagulé. On décante l'éther, puis l'on épuise le coagulum par de l'éther à 56°, tenant en dissolution 2 °/₀ d'acide oxalique. Cette teinture, colorée en rouge brun par l'hématine est saturée exactement par de l'éther chargé de gaz ammoniac. L'hématine précipitée ainsi est recueillie, lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis séchée.

Ce produit est la véritable hématine. Elle se combine facilement au sein de l'alcool et de l'éther avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique pour donner naissance à des produits cristallisés (1).

(1) Voir *Recherches de chimie médicale sur l'hématine*, P. Cazeneuve, chez Masson, 1876.

Composition : 0,175 de matière nous ont donné : 0,0218 de Fe^2O^3, soit 12,45 %, soit 8, 71 % de Fe;

0,216 de matière nous ont donné : 0,0271 Fe^2O^3, soit 12, 54 % soit 8,77 % de Fe;

0,296 de matière nous ont donné : 0,696 CO^2, soit 0,190 de C, soit 64,18 %; — 0,1512 H^2O, soit 0,0168 H, soit 5, 67 %;

0,3112 de matière nous ont donné : 0,281 d'azote, soit 9,03 %.

En résumé :

C.....	=64,18	0/0
H	= 5,67	
Az.....	= 9,03	
Fe.....	= 8,74	(moyenne)
O.....	=12,38	

La formule $C^{68}H^{70}Az^8Fe^2O^{10}$ (Fe=56) donne

C.....	=64,25
H	= 5,51
Az.....	= 8,81
Fe.....	= 8,81
O.....	=12,59

Nos résultats sont pleinement concordants avec les nouvelles recherches de M. Hoppe-Seyler (1). Mulder avait donné la formule $C^{44}H^{22}FeAz^3O^6$ correspondant à 65,84 % de carbone. Ce chiffre est trop fort. Son hématine n'était pas pure. La formule donnée généralement dans les livres est $C^{96}H^{102}Az^{12}Fe^3O^{18}$ correspondant à 61,34 de carbone. Ce chiffre est évidemment trop faible.

Nous avons fait également l'analyse élémentaire de l'hématine de MM. Tabourin et Lemaire, appelée par ces chimistes *hématosine* et à laquelle ils ont donné une application thérapeutique. Nous avons trouvé :

C.....	=62,08	
H.....	= 6,79	
Az....	=10,60	
Fe....	= 7,01	soit 10,02 de Fe^2O^3
O.....	=.....	
S.....	=.....	

(1) Voir *Chimie appliquée à la physiologie*. — Traduit par M. Schlagdenhauffen.

Cette hématine ou hématosine industrielle n'est pas pure ; elle contient un peu d'acide sulfurique. Quand on la traite par l'éther ou l'alcool, elle se dissout partiellement et donne le spectre de l'hématine en solution acide.

Ces chimistes l'obtiennent en coagulant le sang par un acide, pressant, traitant par l'alcool ammoniacal, puis précipitant par l'acide sulfurique.

ACTION DES ALCALIS SUR L'HÉMATINE. — COMBINAISON BARYTIQUE.

L'hématine se combine avec les alcalis ; mais on ne connaît aucun produit cristallisé. La combinaison ammoniacale est stable à 100° ; elle est soluble dans l'éther et dans l'alcool. L'hématine donne des laques verdâtres avec les hydrates de plomb, de zinc, d'aluminium.

Si à une dissolution ammoniacale d'hématine on ajoute de l'eau de baryte ou de l'eau de chaux, on obtient des précipités verdâtres, véritables combinaisons calcique et barytique qui nous ont paru définies dans les conditions où est effectuée la précipitation.

0,4438 d'hématinate de baryte, séché à 130°, nous ont donné : 0,1233 de cendres, composées de $\begin{cases} 0{,}0554, Fe^2O^3 \\ 0{,}0679, CO^3Ba. \end{cases}$

Nous disons 0,0679 de CO^3Ba, en effet : traitant par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique, nous avons eu une vive effervescence ; précipitant par SO^4H^2, nous avons obtenu : 0,0743 de SO^4Ba, correspondant à 0,0437 de Ba et à 0,0679, CO^3Ba, trouvé comme résidu.

La formule $C^{68}H^{68}Az^8Fe^2O^{10}Ba''$ aurait pour poids moléculaire 1405, contenant 137 de baryum.

Si nous établissons la proportion :

$$\frac{137}{1405} = \frac{0{,}0437}{x}$$

nous voyons que $x = 0{,}4481$. Or, nous avons employé 0,4438. Le chiffre 0,0437 de Ba est donc un peu fort. Nous l'expliquons par un peu de carbonate de baryte formé pendant la préparation de l'hématinate.

N'ayant pas assez de matière pour faire une analyse plus complète, nous adopterons provisoirement cette formule très-rationnelle :

$$(C^{68}H^{68}Az^8Fe^2O^{10})Ba'' \ (?)$$

Il est intéressant de rapprocher ce composé d'une combinaison calcique que forme la bilirubine :

$$(C^{16}H^{17}Az^{2}O^{3})Ca''.$$

Action des alcalis à une température élevée. — Nous avons chauffé à 200° de l'hématine avec de l'eau de baryte. Nous n'avons obtenu que la combinaison barytique, *sans trace de dégagement d'ammoniaque*. A 150° pendant 15 heures, à 200° pendant 5 heures, nous avons chauffé l'hématine dans l'eau alcalinisée par la soude sans lui faire perdre sa bande spectroscopique et sans obtenir trace d'ammoniaque.

L'hématine, bouillie pendant 5 heures avec une solution alcoolique extrêmement concentrée de potasse, n'a donné aucun dégagement d'ammoniaque. Il faut l'action de la potasse fondante pour obtenir lentement le dégagement d'ammoniaque.

Nous concluons de ces expériences que l'hématine s'éloigne considérablement des matières albuminoïdes et des amides en général, qui ne résistent pas à l'action des alcalis à une température élevée ou à une longue ébullition.

Ces recherches ont été exécutées à la Faculté des sciences de Marseille (laboratoire de M. Favre).

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRÉ SUR L'HÉMATINE.

Très-lentement à froid, plus rapidement à 100° et très-promptement à 150°, l'acide chlorhydrique agit sur l'hématine en la dédoublant en deux parties distinctes : l'une, entraînée en solution, très-ferrugineuse ; l'autre, restée insoluble, peu ferrugineuse.

Voici l'opération : nous chauffons en tube scellés de l'hématine à 150°, avec un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, pendant 2 heures. L'acide chlorhydrique, fortement coloré, présente une teinte dichroïque remarquable : rouge de sang par transmission, vert-pomme par réflexion. Ce dichroïsme est bien plus accentué que celui des solutions alcalines d'hématine.

Cette solution chlorhydrique est décantée. Nous reprenons la poudre par une nouvelle quantité d'acide et nous nous contentons de chauffer au bain-marie. L'acide chlorhydrique redissout encore une nouvelle quantité de matière. Cette réaction est poussée jusqu'à ce que l'acide n'enlève plus trace de matière colorante.

Les liqueurs chlorhydriques, étendues de leur volume d'eau et

filtrées, sont soumises à la dialyse, jusqu'à ce que le papier de tournesol n'indique plus de réaction acide.

Le liquide retiré du dialyseur présente des flocons de matière en suspension et, en dissolution, une certaine quantité de matière colorante qui n'offre plus la teinte dichroïque primitive. On dirait positivement, comme aspect, avoir affaire à une solution d'hémoglobine. L'addition d'une seule goutte d'ammoniaque amène la précipitation complète d'une matière floconneuse rouge brunâtre, qui rappelle un peu le peroxyde de fer gélatineux. Cette substance, très-riche en fer, contient à côté du fer un radical organique. Nous verrons d'ailleurs que ses propriétés générales l'éloignent considérablement de Fe^2O^3.

Parfaitement lavée et séchée, cette matière nous donne :

Matière : $0^{gr},3160$. $CO^2 = 0,0870$ et $H^2O = 0,0775$; soit $C = 7,50$ % et $H = 2,72$ %.

0,2055 de matière nous ont donné 0,0063 d'azote, soit 3,06 %.

0,2533 de matière nous ont donné : 0,1361 de Fe^2O^3, soit 53,75 % de Fe^2O^3, soit 37,62 % de Fe.

En résumé :

C.....= 7,50
H.....= 2,72
Az....= 3,06
Fe....=37,62
O.....=.....
Cl.....= ?

L'analyse qualitative nous a démontré l'existence d'un peu de chlore. Est-ce une impureté, est-ce un élément constituant?

De nouvelles analyses sont nécessaires. Les lavages de ces matières, gélatineuses lorsqu'elles sont précipitées, sont très-difficiles.

Cette matière très-ferrugineuse, que nous désignerons sous le nom de portion A, puisque nous n'osons encore tenter une formule, est incristallisable et présente, desséchée et pulvérisée, une teinte ocreuse. Elle est insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'alcool. L'eau et l'alcool acidulés la dissolvent avec la teinte dichroïque que nous avons signalée. Ces solutions acides ont une action remarquable sur le spectre. Elles offrent deux bandes d'absorption contiguës, qui se différencient uniquement par leur intensité.

L'une, la moins intense, va de 95 à 109.

L'autre, plus intense, occupe l'espace compris de 109 à 116.

Le 100 micrométrique du spectroscope de Duboscq portait sur la raie du sodium.

Cette portion A est soluble dans l'eau alcalinisée, et surtout dans l'alcool alcalinisé par la potasse et la soude. Elle est insoluble dans l'eau ammoniacale, très-peu soluble dans l'alcool ammoniacal. Ces solutions sont rouge brun et n'offrent pas le dichroïsme des solutions acides.

Le pouvoir spectral de ces solutions est très-remarquable.

Une 1re bande très-étroite dans le rouge, de	89 à 92
Une 2e bande dans le jaune et le vert, qui va de	99 à 108
Une 3e bande dans le bleu, de	115 à 123
Une 4e bande dans le violet, de	128 à 138

De 150 à 155 commence l'absorption complète.

Revenons maintenant à la portion que nous appelons B, résidu de l'action de l'acide chlorhydrique. Nous la lavons, la dissolvons dans la soude et la précipitons par l'acide acétique. Lavée et séchée, elle présente des reflets bleu d'indigo. Elle est amorphe, insipide. Elle se décompose à haute température sans fondre, sans boursouflement, et laisse un résidu de Fe^2O^3, malgré l'action persistante et réitérée de l'acide chlorhydrique dans le traitement.

A l'analyse nous avons trouvé pour 0,3395 de matière :

$CO^2 = 0,423$, soit $C = 33,97$ %; $H^2O = 0,180$, soit $H = 5,80$ %

Pour 0,2101 de matière : 15cc,23 d'azote, soit 0gr,0191, soit 9,07 %.

Pour 0,3145 de matière dans une seconde analyse: 24cc,50 d'azote, soit 0gr,03077, soit 8,93 %.

Pour 6cc,168 de matière : 0,005 milligr. de Fe^2O^3, soit 2,97 %, soit 2,08 % Fe.

En résumé :

C.....	=33,97	%
H.....	= 5,88	
Fe.....	= 2,08	
Az.....	= 9,00	(moyenne)
O.....	=.....	
Cl.....	=.....	(?)

Comme dans la portion A, nous avons reconnu qualitativement un peu de chlore. Ce chlore fait-il partie de la molécule? Les lavages de ces substances sont très-difficiles, nous l'avons dit : peut-être un peu de chlore a-t-il échappé ?

Cette portion B est insoluble dans l'eau acide, mais un peu soluble dans l'alcool acide. Cette solution alcoolique présente une teinte dichroïque encore plus marquée que la solution de la portion A. Elle est rouge par réfraction, verte par réflexion.

En solution acide, elle présente une bande spectroscopique qui va de 93 à 115.

Cette portion B est *très-soluble dans l'eau ammoniacale*, dans la potasse et dans la soude. Ces solutions alcalines sont précipitables par les acides. Elles présentent au spectroscope 4 bandes très-nettes, peu différentes des bandes de la portion A en solution alcaline.

Une 1re bande va de 89 à 92
Une 2e bande va de 100 à 108
Une 3e bande va de 112 à 118
Une 4e bande va de 125 à 137
Vers 150 commence l'absorption complète.

Pour résumer les caractères de solubilité qui différencient la portion A de la portion B, nous dirons :

Portion A, soluble dans l'acide chlorhydrique et l'eau acidulée en général, insoluble dans l'ammoniaque.

Portion B, insoluble dans l'acide chlorhydrique et l'eau acidulée en général, soluble dans l'ammoniaque.

Prochainement nous donnerons l'équation nette de ce dédoublement de l'hématine.

Contribution à l'étude des azotates de bismuth; par M. YVON.

On donne pour le nitrate de bismuth, celui qui provient de la dissolution du métal dans l'acide azotique, un assez grand nombre de formules; différant toutes les unes des autres par le nombre d'équivalents d'eau, lequel varie de 3 à 17. Ces différences m'ont engagé à faire les quelques recherches qui suivent :

On peut faire cristalliser le nitrate acide en présence ou non d'un excès d'acide azotique, et obtenir encore ce même sel par concentration de l'eau qui a servi à faire le dédoublement dans la préparation classique du sous-nitrate de bismuth. Pour l'analyse, j'ai dosé :

Le *bismuth* à l'état d'oxyde par voie sèche, puis à l'état de métal, par réduction au moyen du cyanure de potassium ;

L'*acide azotique:* 1° par oxydation du protochlorure de fer ; 2° à l'état d'azotate, puis de sulfate de baryte, en suivant le

procédé de Luddecke que j'ai simplifié par la substitution du carbonate de baryte récemment précipité, à la baryte caustique;

L'*eau:* Au dessus de 100° (par un procédé que j'indiquerai plus loin), en chassant à la fois l'eau et une partie de l'acide azotique, et tenant compte de ce dernier par le calcul.

J'ai dosé également l'eau en chauffant le sel à 45°, en présence de la potasse caustique.

Le sel de bismuth, cristallisé dans les trois conditions dont j'ai parlé, présente la même composition ; les cristaux sont des prismes doublement obliques et répondent à la formule:

		Trouvé.	Calculé.
$BiO^3 3AzO^5, 11HO$	BiO^3....	= 47,44	47,276
	AzO^5....	= 32,67	32,727
	HO.....	= 19,89	20

J'ai vérifié ce point important, qu'au-dessous de 100° ce sel dégage de l'acide azotique en même temps que de l'eau; en chauffant plus fort (140°), on fait partir une partie de l'acide azotique (sans vapeurs rutilantes) et il reste un nitrate de composition constante sur lequel nous reviendrons. Ce dernier sel est lui-même décomposé par une chaleur plus intense en oxyde de bismuth et en acide azotique, qui se dégage à l'état de vapeurs rutilantes.

Sous-nitrate de bismuth. — Les formules données sont encore plus variées que pour le sel précédent, il y en a jusqu'à seize différentes dans les livres classiques.

Pour se rendre compte de toutes ces formules, j'ai préparé le sous-nitrate de bismuth par le procédé classique, en opérant le dédoublement dans 16 parties d'eau, et en opérant sur le sel précédent $BiO^3, 3AzO^5 11HO$, bien cristallisé.

J'ai effectué les lavages avec la même quantité d'eau, en faisant durer chacun d'eux le même temps (24 heures). A chaque lavage je prélevais une portion du précipité, que je soumettais ensuite à l'analyse.

J'ai fait ainsi seize lavages successifs. Parmi ces précipités je ne signalerai que le premier qui répond à la formule déjà indiquée de BiO^3AzO^5HO et le précipité qui provient des 12e, 13e, 14e lavages ; sa composition reste constante pendant ces trois lavages, il répond à la formule $5BiO^3.AzO^5, BiO^3, 11HO$.

Ce sel peut s'obtenir par un procédé tout différent et que nous

indiquerons plus tard ; remarquons, en passant, qu'il renferme le même nombre d'équivalents d'eau que le nitrate acide.

Pour bien établir la composition du sous-nitrate de bismuth, j'en ai préparé de cristallisé en suivant le procédé connu.

J'ai dédoublé le sel acide dans 16 fois son poids d'eau et laissé le précipité en contact pendant plusieurs mois. Il répond à la formule $BiO^3.AzO^5,1/2HO$

		Trouvé.	Calculé.
et renferme	BiO^3.....	80,11	77,86
	AzO^5.....	18,70	18,58
	HO	1,50	1,55

Cristaux très-réguliers et brillants : prismes obliques à base de parallélogramme. M. Descloizeaux a eu l'extrême obligeance de les examiner : je lui présente ici mes respectueux remerciements.

Les principaux angles de la forme primitive sont : $mt = 122°40'$ $pm = 123°35$, $pt = 112°52$.

Le plan des axes optiques est sensiblement parallèle à l'arête mh et très-oblique à t.

Ces cristaux perdent leur eau vers 105°, et leur acide vers 260°. Il reste de l'oxyde de bismuth, jaune orangé à chaud et devenant jaune serin par refroidissement ; quelques cristaux ne se modifient pas et restent orangés.

L'oxyde de bismuth ainsi préparé est cristallisé et paraît avoir la forme des cristaux primitifs d'azotate, du moins les angles plans des faces n'ont pas changé et sont restés de 120 degrés.

Ce sel me paraît être le nitrate normal de bismuth ; l'autre serait une combinaison de ce sel avec l'acide azotique, combinaison parfaitement définie, cristallisée, mais assez instable et dans laquelle l'acide azotique existerait sous deux formes :

1° Une partie combinée avec l'oxyde de bismuth et constituant le nitrate normal insoluble dans l'eau..... $BiO^3AzO^5,{}^1/_2HO$

2° L'autre servant à former avec le sel précédent un nitrate acide et pouvant en être séparée par les moyens physiques..... $2AzO^5,10{}^1/_2HO$

$BiO^3,3AzO^5,11HO$

Tous les moyens que l'on emploie pour enlever cet acide azotique conduisent au même résultat, l'obtention du sel normal $BiO^3AzO^5,{}^1/_2HO$. Nous allons en passer quelques-uns en revue :

Chaleur. — L'action ménagée est très-curieuse. Si dans un gros tube à essai maintenu verticalement dans un bain-marie ou

mieux dans un bain d'huile chauffé vers 120°, on place du nitrate acide grossièrement pulvérisé, ce sel fond d'abord, puis dégage de l'eau et de l'acide azotique ; à mesure que ce dernier disparaît, le sel qu'il tenait en dissolution se dépose.

Lorsque la décomposition est arrivée environ au tiers, on arrête l'expérience et on laisse refroidir. Le nitrate acide non décomposé cristallise en larges aiguilles; on brise le tube à l'endroit de séparation et on procède à l'analyse :

1° Le sel surnageant fume à l'air, parce qu'il dégage d'abondantes vapeurs d'acide azotique incolore; ce phénomène cesse lorsque tout l'acide est évaporé ; ce sel répond à la formule déjà signalée $BiO^3,3AzO^5,11HO$;

2° Le sel précipité est en cristaux microscopiques (prismes). J'ai pu en faire l'analyse en le lavant à la glycérine pour enlever sans décomposition le sel acide qui lui a servi d'eau-mère ; c'est toujours le même nitrate $BiO^3,AzO^3,{}^1/_2HO$. Par l'action de la chaleur, il donne également de l'oxyde cristallisé et semblant affecter la forme du sel primitif. Si, au lieu de suspendre l'action de la chaleur, on la continue jusqu'à décomposition complète, on obtient encore le même sel (rendement théorique).

Action des carbonates terreux. — Au lieu d'enlever l'excès d'acide par la chaleur, on peut le neutraliser par un carbonate terreux; il se précipite encore du sous-nitrate de bismuth amorphe (BiO^3 trouvé = 80,08) ; l'expérience réussit très-bien avec :

Nitrate acide cristallisé	100
Carbonate de chaux.....	19gr,84

Action de l'eau. — Le dédoublement des sels de bismuth par l'eau serait un phénomène du même ordre que ceux que nous venons d'étudier : ce liquide s'empare de l'acide azotique, et dès lors le sous-nitrate se précipite; mais ici l'acide n'est point enlevé comme par l'action de la chaleur, ni neutralisé comme par le carbonate de chaux; il redissout ou retient en dissolution une quantité de sous-nitrate proportionnelle à la quantité d'acide déplacé, c'est-à-dire à la quantité d'eau avec laquelle le sel a été mis en contact. Cette théorie permet d'expliquer pourquoi, dans le procédé classique, on obtient un rendement variable suivant la quantité d'eau qui a servi à opérer le dédoublement.

On sait que si l'on se sert d'une quantité d'eau considérable, il n'y a plus de dédoublement, ou plutôt le sel se redissout ; j'ai, en

faisant cette expérience, constaté qu'au bout d'un mois il se précipite des petits cristaux très-réguliers et transparents, prismatiques; par l'action de la chaleur, ils se transforment en oxyde cristallisé affectant toujours une forme identique; ils ont toujours la même composition $BiO^3,AzO^3,{}^1/_2HO$. Ces expériences peuvent servir à expliquer la diversité des formules données aux sels de bismuth. On sait déjà que pour les sous-nitrates la composition varie suivant le nombre de lavages; mais on ne peut donner une formule que pour le sel cristallisé.

Pour les nitrates acides, les causes d'erreur sont tout aussi nombreuses. Nous avons vu avec quelle facilité une partie de l'acide azotique peut être enlevée. J'ai opéré sur un sel bien cristallisé et desséché par un long battage au marteau entre plusieurs doubles de papier à filtrer. Le dosage de l'eau est assez délicat; il n'est pas possible de le faire par l'action de la chaleur sans enlever en même temps de l'acide azotique; on y réussit en chauffant à 45° sur la potasse caustique; j'ai obtenu ainsi le chiffre, pour ainsi dire théorique, 19,89 %. Je me suis assuré qu'en chauffant vers 140° on dégage toute l'eau et l'acide *non combiné*, et il reste du sous-nitrate. La moyenne de la perte d'eau et d'acide ainsi trouvée a été de 41,25, théorie 41,916.

D'un autre côté, j'ai pris le titre acidimétrique du nitrate acide au moyen d'une liqueur titrée de soude et de saccharate de soude. Le sel était dissous, soit dans la glycérine, soit dans un poids connu d'acide azotique.

J'ai trouvé une proportion d'acide libre égale à 25,303 %; cette quantité n'est point d'accord avec celle que la chaleur peut chasser; en présence de l'alcali, il se forme un nouveau sel. J'ai préparé une certaine quantité de ce sel et lui ai trouvé la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.	
BiO^3.....	88,7	89,17	soit $11BiO^3,5AzO^5,11HO$ ou $5BiO^3,AzO^5,6BiO^3,11HO$.
AzO^5.....	8,3	7,91	
HO.....	3	2,90	

Ce sel renferme 8,300 % d'acide, lequel, ajouté à 25,303 trouvé volumétriquement, donne pour l'acide total 33,603; la théorie indique 33,627.

Si l'on prenait pour formule de l'oxyde de bismuth Bi^2O^3, on aurait pour ce sel $4Bi^2O^3,3AzO^5,6HO$, ce qui le rapprocherait

beaucoup du suivant, $4Bi^2O^3,3AzO^5,9HO$, indiqué antérieurement.

Remarquons enfin que ce sel est identique avec celui qui résulte des 12e, 13e, 14e lavages, et que j'ai signalé au commencement. Si l'on peut l'obtenir cristallisé, il n'y aura plus de doutes sur son existence.

Ces recherches peuvent servir à éclairer la constitution des sels de bismuth et permettront d'obtenir, pour l'usage médical, un sous-nitrate de composition constante, et avec un rendement théorique.

On peut avoir recours à la décomposition par la chaleur, en lavant ensuite à l'eau pour entraîner les dernières traces d'acide, ou bien saturer cet acide par le carbonate de chaux.

Sur l'œnotannin ou tannin du vin; par M. A. GAUTIER.

La matière tannique à laquelle on a donné le nom d'*œnotannin* ou *tannin du vin* est à peine connue. On sait seulement qu'elle colore et précipite en vert les sels ferriques et qu'elle ne s'unit que difficilement à la gélatine. Mais ces caractères ont été observés surtout sur les vins eux-mêmes plutôt que sur l'œnotannin isolé à l'état de pureté. La principale difficulté pour l'obtenir consiste à le séparer de la matière colorante rouge du vin, qui jouit elle-même de la plupart des propriétés des acides tanniques et en dérive comme nous le dirons plus loin. L'œnotannin est de plus d'une altérabilité et spécialement d'une oxydabilité extrêmes.

Pour l'obtenir pur et cristallisé, je sépare d'abord à peu près entièrement la matière colorante rouge; pour cela je sature presque exactement, et surtout sans excès, le vin par du carbonate sodique étendu. La matière colorante tenue en solution par les bitartrates devient insoluble, mais quel que soit le temps qu'on conserve cette liqueur trouble, elle ne précipite pas et passe à travers tous les filtres. Pour séparer la matière colorante j'ajoute au vin neutralisé 15 % de sel ammoniac. Le corps colorant se précipite dès lors rapidement, et j'indiquerai plus tard comment on peut terminer sa purification et l'obtenir abondamment.

La liqueur à peu près dénuée de matière colorante est alors mise à digérer avec du carbonate de cuivre récemment préci-

pité. On décante au bout de deux jours et on lave, complétement, mais rapidement, à l'abri de l'air, avec de l'eau alcoolisée chargée d'acide carbonique. Le carbonate cuprique en excès, mélangé d'œnotannate, est alors mis en suspension dans l'eau et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. On porte à 100° et l'on filtre aussitôt sans prolonger l'action de la chaleur. On obtient une solution presque incolore ou à peine rosée qui est mise à évaporer dans le vide. Le résidu est enfin repris par de l'éther et évaporé avec de l'eau sous une cloche remplie d'acide carbonique et en présence d'acide sulfurique. Le tannin, sous la forme de pellicules cristallines incolores ou quelquefois rosées, reste comme résidu.

C'est une substance de goût astringent, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Une solution de gélatine précipite difficilement ses solutions aqueuses; le précipité se redissout à chaud et se forme de nouveau à froid. Sous l'influence des alcalis, il s'oxyde et brunit. Il ne colore pas les sels ferreux et précipite les sels ferriques en vert bouteille. Il précipite l'acétate de zinc, les sels de plomb, de mercure, et réduit les sels d'argent à chaud en présence de l'ammoniaque. Il ne réduit pas les solutions alcalines de cuivre; mais, après une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu, on obtient une légère réduction du réactif cupropotassique.

D'après sa manière de se comporter avec les sels ferriques, ce tannin paraît se rapprocher des acides morintannique, cachoutannique, quinotannique, qui donnent de la pyrocatéchine à la distillation sèche.

Lorsqu'on conserve à l'air une solution d'œnotannin, ou lorsque celui-ci est laissé quelque temps à l'état humide, il se transforme assez rapidement d'abord en une matière colorante rose, puis en une substance rouge brun qui devient insoluble. Les caractères de la matière colorante rose sont analogues, sinon identiques, à ceux de l'une des matières colorantes rouges du vin, et l'on ne pourrait mieux comparer la substance rouge brun insoluble qu'à la matière brune de la lie des vins. Réciproquement, si l'on soumet la matière colorante des vins aux agents réducteurs on parvient à la transformer en une matière incolore.

Il me semble très-probable, d'après ces observations, qu'ont confirmé les expériences que j'ai entreprises avec M. Ch. Girard sur l'oxydation ménagée des tannins, que la matière colorante

rouge des vins n'est qu'un des produits passagers de l'oxydation de l'œnotannin, soit de celui qu'on trouve dans la pellicule, soit de celui qui existe dans la pulpe. Il n'est point d'ailleurs douteux que la matière tannique n'est pas identique dans tous les vins, pas plus que la matière colorante, quoique toutes ces substances soient très-rapprochées. Je rappellerai que la couleur rose du vin d'Aramon s'éloigne sensiblement de celle de tous les autres vins que j'ai examinés, et qu'elle ne se forme même que lentement et en grande partie après la fermentation, par l'action lente de l'air sur le tannin spécial à ce cépage.

Sur l'aldéhyde de l'acide orthotoluique ;
par **M. Bohuslaw RAYMAN.**

Le chlorure d'orthoxylyle que j'ai décrit récemment (*Bulletin*, t. XXVI, p. 534) a été maintenu en ébullition avec de l'eau et de l'azotate de plomb, au réfrigérant ascendant, dans les proportions indiquées par MM. Lauth et Grimaux (1), jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de vapeurs rouges. Le produit, agité avec l'éther, lui cède un liquide doué de l'odeur de l'essence d'amandes amères. Ce liquide donne, avec le sulfite acide de potassium, la combinaison cristallisée caractéristique des aldéhydes. Sa composition et ses propriétés conduisent à la formule :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\COH\end{matrix}\right.$$

Cette aldéhyde est un liquide jaunâtre, très-réfringent, bouillant à 200° ; l'oxydation la transforme en acide orthotoluique.

Traitée par l'amalgame de sodium en présence de l'eau, l'aldéhyde orthotoluique fournit l'alcool correspondant,

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2OH,\end{matrix}\right.$$

qui cristallise en aiguilles solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, fusibles à 54° et bouillant à 210°. La quantité minime de cet alcool que j'ai obtenue, ne m'a pas, malheureusement, permis d'en pousser l'étude plus loin.

Indépendamment de cet alcool, il s'est produit un composé analogue à l'hydrobenzoïne et fusible à 173°. L'analyse du mélange

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 233 (1867).

de ces deux corps a fourni des chiffres s'accordant avec ceux de l'alcool ; il est donc probable que le second corps est l'hydrotoluène.

L'orthoxylène dichloré, que j'ai également fait connaître, et qui fond à 100°, traité longtemps comme le chlorure d'orthoxylyle, fournit un produit sublimable, cristallisé en tables rhomboïdales. Ce corps, d'après ses propriétés (point de fusion et aspect), doit être identique avec l'aldéhyde phtalique décrite par MM. Kolbe et Wischin (1).

Action du phosphate de soude neutre sur les carbonates insolubles; par MM. A. FREBAULT et A. DESTREM.

Dans la préparation du phosphate de soude, par précipitation du phosphate acide de chaux par le carbonate de soude, la réaction est exprimée, dans la plupart des ouvrages de chimie, par l'équation suivante :

$$(1)\quad (PO^4)^2CaH^4+2(CO^3Na^2)=2(PO^4Na^2H)+CO^3Ca+H^2O+CO^2.$$

Outre le phosphate de soude, il se formerait donc du carbonate de chaux et de l'acide carbonique qui se dégage.

Or, d'après Thenard, Soubeyran et Lecanu, les choses ne se passeraient pas ainsi : le carbonate de soude, en agissant sur le phosphate acide de chaux le partage en sous-phosphate de chaux qui se dépose et en acide phosphorique qui se combine à la soude ; l'acide carbonique se dégage en totalité.

D'après nos expériences, nous pouvons assurer que cette dernière réaction est seule vraie et qu'elle doit être exprimée par l'équation suivante :

$$(2)\quad 2[(PO^4)^2CaH^4]+2(CO^3Na^2)=2[PO^4Na^2H]+(PO^4)^2Ca^2H^2 +2CO^2+2H^2O.$$

On voit, dans ce dernier cas, que la quantité de phosphate de soude obtenue est inférieure à celle qu'indique la première équation. De plus, au lieu d'employer le carbonate de soude pour opérer la précipitation, il serait préférable d'employer la soude caustique. Le dégagement d'acide carbonique gênant pour s'assurer de l'alcalinité de la liqueur, nous avons imaginé de faire

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 172 (1867).

agir le phosphate de soude sur le carbonate de chaux ; tant que nous avons chauffé le mélange de ces deux sels, dans de l'eau distillée préalablement bouillie, nous avons constaté un dégagement abondant d'acide carbonique. Le mélange ayant été jeté sur un filtre et soigneusement lavé, il nous a été facile d'y découvrir la présence du phosphate de chaux ; d'un autre côté, le liquide filtré a produit, par l'addition d'un acide, une vive effervescence due à la présence du carbonate de soude formé.

Ainsi : *le phosphate de chaux ne peut décomposer le carbonate de soude, pour former du phosphate de soude et du carbonate de chaux, puisque le phosphate de soude décompose le carbonate de chaux. L'acide carbonique résultant de cette décomposition s'unit à la soude devenue libre pour donner du bicarbonate de soude, lequel se décompose à l'ébullition en carbonate neutre et en acide carbonique qui se dégage.*

Telle est la réaction importante que nous avons observée en faisant agir à chaud le phosphate de soude sur le carbonate de chaux. Nous avons dû examiner si cette décomposition avait lieu à froid. Elle se produit également, mais avec plus de lenteur et sans dégagement d'acide carbonique, car il se fait, dans ce cas, du sesquicarbonate, qui ne se décompose pas à la température ordinaire.

Voici comment doivent s'exprimer les deux réactions :

1° à chaud :

$$2[PO^4Na^2H]+3(CO^3Ca)=(PO^4)^2Ca^3+2(CO^3Na^2)+H^2O+CO^2.$$

2° à froid :

$$2[PO^4Na^2H]+3(CO^3Ca)=[(PO^4)^2Ca^3]+(CO^3)^3Na^4H^2.$$

Cette décomposition du carbonate de chaux par le phosphate de soude, que nous sommes les premiers à signaler, démontre d'une façon irréfutable que, dans la préparation du phosphate de soude, il ne peut se former du carbonate de chaux, car il serait décomposé au fur et à mesure de sa production par le phosphate de soude déjà formé.

Ce fait revêt un caractère de généralité que nos expériences tendent à établir ; ainsi ce n'est pas seulement le carbonate de chaux qui est décomposé par le phosphate de soude, mais tous les carbonates insolubles ; nous l'avons vérifié pour les carbonates suivants :

Carbonates de baryte, de magnésie, de zinc, de manganèse.

Tous ces sels donnent, avec le phosphate de soude, des phosphates correspondants, en même temps qu'il se forme du carbonate de soude et de l'acide carbonique si l'on opère à chaud.

Les faits relatés dans cette note nous paraissent avoir une assez grande importance au point de vue de la formation des phosphates naturels et du groupement des éléments dans l'analyse des eaux minérales phosphatées.

Société chimique de Saint-Pétersbourg. — Séance du 13/25 février 1877. — Correspond. russe, par Mlle **J. LERMONTOFF.**

M. Menchoutkine annonce les résultats des recherches faites par M. Ley sur l'oxydation des oxyacides α secondaires de la série glycolique. La formation, dans cette réaction, d'aldéhydes et d'acides correspondants, avec dégagement d'acide carbonique, a été constatée pour les acides α oxybutyrique et α oxyvalérique, ainsi que pour les acides oxycaproïque, oxyheptylique et oxyoctylique. L'oxydation a lieu selon l'équation suivante :

$$R.CH(OH).COOH+O^2=R.COOH+CO^2+H^2O.$$

Les oxyacides étaient obtenus en traitant les acides monobasiques correspondants par le brome, puis les acides bromés par l'hydrate de baryte ou d'argent. A l'occasion de la préparation de l'acide oxyvalérique, l'auteur fait remarquer que l'on obtient deux acides oxyvalériques différents par la bromuration de l'acide valérique actif et de l'acide valérique inactif, en remplaçant ensuite le brome par le groupe hydroxyle.

M. Menchoutkine rend compte d'un travail de M. Flavitsky sur l'oxydation de l'amylglycol obtenu avec l'amylène, bouillant à 25°. L'oxydation a donné lieu à la formation d'une petite quantité d'acétone, à l'acide isobutyrique et à l'acide acétique. L'auteur regarde ses expériences comme non terminées et émet l'espérance que l'étude des produits d'oxydation de ce glycol décidera la question de constitution de l'amylène bouillant à 25°.

M. Mendeleeff expose une hypothèse nouvelle sur l'origine du pétrole. L'apparition des sources de pétrole à la surface même de la terre montre la tendance de ces huiles minérales à s'infiltrer à travers les différentes couches du terrain, en s'élevant à la surface, ce qui est une suite naturelle de leur plus faible

densité que l'eau. L'endroit où le pétrole prend son origine doit donc être situé plus bas que les couches de terrain où se trouvent les sources mêmes du pétrole. Les couches fournissant l'huile minérale appartiennent en général à plusieurs étages très-différents des terrains stratifiés. Ainsi, au Caucase, la zone pétrolifère se trouve dans les terrains tertiaires ; en Pensylvanie, dans les couches dévoniennes et même siluriennes. Nous devons donc chercher l'endroit de la formation du pétrole dans des couches encore plus anciennes. Les grès imprégnés de pétrole n'ont jamais laissé voir des restes organisés carbonifères. En général, le pétrole et le charbon ne se trouvent jamais simultanément. Il est difficile de supposer que le pétrole résulte de la décomposition d'organismes végétaux et animaux, car il serait alors impossible de se figurer l'origine du pétrole sans une formation correspondante de charbon. D'un autre côté, il est impossible de supposer l'existence d'une grande quantité d'organismes dans des époques précédentes aux époques silurienne et dévonienne. Ces renseignements ont mené l'auteur à la supposition que le pétrole n'est en aucune façon d'origine organique. En partant de l'hypothèse de Laplace sur l'origine de la terre, en appliquant la loi de Dalton à l'état gazeux dans lequel devaient se trouver tous les éléments constituant le globe terrestre, et prenant en considération leurs densités relatives, M. Mendeleeff se voit obligé d'admettre une condensation de différents métaux au centre de la terre. Au nombre de ces métaux, il est naturel de présumer le fer comme prédominant, car il se trouve en grande quantité dans le soleil, dans les pierres météoriques et dans les basaltes. Admettant de plus l'existence de carbures métalliques, il est facile de trouver une explication, non-seulement pour l'origine du pétrole, mais aussi pour son mode de répartition dans les endroits où les couches terrestres, à l'époque du soulèvement des chaînes de montagnes, devaient être remplies de crevasses à leur partie intérieure. Ces crevasses ont ouvert d'abord l'accès de l'eau aux carbures métalliques. L'action de l'eau sur les carbures métalliques, à une température élevée et sous une haute pression, a donné naissance à des oxydes métalliques et à des hydrocarbures saturés qui, étant emportés par les vapeurs d'eau, ont atteint des terrains où ils pouvaient se condenser aisément et s'imprégner dans des couches de grès, qui ont la propriété de s'imbiber d'une grande quantité d'huile minérale.

Cette explication de l'origine du pétrole trouve une confirmation dans les faits suivants :

La prédominance, à la surface terrestre, d'éléments ayant un poids atomique comparativement petit ;

La répartition du pétrole dans la direction correspondant aux arcs des grands cercles ;

La relation, remarquée par plusieurs naturalistes, surtout par M. Abich, entre le pétrole et les manifestations volcaniques.

Pour éclaircir cette question, il est indispensable d'étudier les différentes transformations du pétrole, sa décomposition en gaz des marais et en hydrocarbures non saturés ; de déterminer la nature chimique des huiles minérales de différentes origines, ainsi que celle de l'eau salée, qui accompagne ordinairement le pétrole. Des recherches de ce genre, ainsi que des études géologiques approfondies, peuvent seules prouver la justesse de l'hypothèse exposée plus haut.

Je profite de l'occasion pour remplir une lacune laissée dans la correspondance rendant compte de la séance du 5 février 1876.

M. Potilitzine a présenté à cette époque les résultats de ses recherches sur le déplacement mutuel des halogènes. Il a choisi pour ses premières expériences les composés chlorés des éléments appartenant aux groupes 1, 2, 3, 4 et 8 du système naturel des éléments, proposé par M. Mendeleeff. La réaction a eu lieu dans des tubes scellés, privés d'air et chauffés à une température à peu près égale, au moyen d'un fourneau à gaz. L'auteur a trouvé que le déplacement du chlore par la quantité équivalente de brome est proportionnelle aux poids atomiques des éléments appartenant au même groupe. Ainsi, dans le premier groupe, le déplacement du chlore par le brome ($RCl+Br$) est : pour $NaCl=7,16$ %; pour $KCl=12,54$ % ; pour $AgCl=33,84$ %, nombres qui sont sensiblement proportionnels aux poids atomiques des éléments Na, K et Ag. De même pour le second groupe (RCl^2+Br^2), la quantité centésimale de chlore déplacé est : pour $CaCl=3,20$; pour $SrCl^2=6,64$; pour $BaCl^2=9,86$; pour $HgCl^2=15,16$; pour $PbCl^2=15,64$.

Dans le troisième groupe des éléments, les expériences ont été faites avec $BiCl^3$ pour lequel le chlore déplacé $= 6,12$ %.

Dans le quatrième groupe, avec $SnCl^4$, le déplacement du chlore a été de 1,86 %.

Dans le huitième groupe, avec Fe^2Cl^6, le déplacement a été de 1,00 %.

Ces nombres sont constants pour une température donnée et ne dépendent pas de la durée des expériences (dans les limites de 2 à 6 heures). Ainsi, le déplacement du chlore par le brome, pour les éléments des colonnes verticales du système de M. Mendeleeff, est proportionnel à leur poids atomique, c'est-à-dire que le quotient obtenu en divisant le poids atomique de l'élément (A) par le déplacement (B) est pour chaque groupe un nombre constant. Ainsi pour

	RCl	RCl^2	RCl^3	RCl^4	R^2Cl^6
$\frac{A}{B}=$	3,20	13,18	33,96	62,76	11,2

En comparant ces nombres constants, il est facile de remarquer qu'ils sont entre eux à peu près comme les carrés des nombres exprimant l'équivalence (atomicité) des éléments en question. Le quotient que l'on obtient en divisant le poids atomique (A) par le produit du déplacement (B) par le carré de l'équivalence (E) est un nombre constant pour tous les éléments avec lesquels l'auteur a fait ses expériences. Ainsi

	Na	K	Ag	Ca	Sn	Ba	Hg	Pb	Bi	Sn	Fe^2
$\frac{A}{BE^2}=$	3,21	3,25;	3,25;	3,12;	3,27;	3,17;	3,28;	3,31;	3,77;	3,92;	3,11.

Ces résultats étant déduits d'un grand nombre d'expériences produites avec les dérivés chlorés de 11 éléments, différant si notablement par leurs poids atomiques ainsi que par le caractère de leurs composés, donnent à l'auteur le droit de conclure que cette loi peut être également juste pour tous les autres corps simples. Cette loi trouve aisément une application pour la détermination du poids atomique des éléments (dans le cas où ils sont encore douteux, comme pour le cerium, par exemple). Deux données (B) et (E) sont suffisantes. Le déplacement % B est trouvé par l'expérience, tandis que l'équivalence E peut être trouvée par le calcul. En effet, l'auteur, dans ses expériences, a déterminé le brome de manière que toute la quantité de ce dernier, précipité par une solution d'argent, était, dans tous les cas, supposée égale à 100 Les % trouvés sont donc entre eux comme les équivalents. Si, maintenant, l'on calcule d'après la première le % de déplacement des éléments appartenant aux autres groupes, en supposant le % de déplacement d'un élément monoatomique quel-

conque, par exemple de Na, comme constant, l'on obtiendra des nombres qui se rapporteront à ceux dérivés directement de l'expérience, comme l'équivalence de l'élément donné se rapporte à l'unité. L'équivalence sera donc exprimée par le quotient que l'on obtient en divisant le $^0/_0$ de déplacement calculé par rapport à son équivalent monoatomique par ce même $^0/_0$ donné par l'expérience. Ainsi, par exemple, le $^0/_0$ de déplacement pour $CaCl^2$ est 3,2; pour son équivalent (20), en supposant que le calcium est un élément monoatomique, on devrait obtenir le $^0/_0$ de déplacement $= 6,21$; le quotient, que l'on obtient en divisant le nombre par le $^0/_0$ de déplacement, dérivé de l'expérience, $= \frac{6,21}{3,2}$ 1,9. En faisant le même calcul pour les autres corps simples, l'on obtient :

Ca	Sr	Ba	Hg	Pb
6,21	13,51	21,3	31,13	32,2

Les $^0/_0$ de déplacement calculés pour le deuxième groupe, divisés par le $^0/_0$ de déplacement trouvé par l'expérience, donnent les quotients suivants : 1,9 ; 2,03 ; 2,15 ; 2,05 ; 2,06. Ces quotients se rapprochent du nombre 2, qui exprime l'atomicité de ces éléments. De même pour tous les autres groupes. Donc, en connaissant le nombre B, l'on peut aisément, au moyen de la formule $\frac{A}{BE^2}$ = constante, trouver le poids atomique, car l'équivalent se trouvera toujours par l'analyse des composés chlorés et l'équivalence par le calcul.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la composition des dialurates; par **M. N. MENCHOUTKINE** (1).

Les conclusions de ce travail ont déjà été indiquées dans notre Correspondance russe (t. XXIV, p. 455).

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 70.

Sur l'acide tartronamique ; par M. N. MENCHOUTKINE (1).

Pour préparer cet acide, déjà signalé dans notre Correspondance russe, t. XXVII, p. 261, on maintient le dialurate de sodium, récemment préparé, en ébullition avec de l'eau pendant 20 heures (500gr d'eau pour 30gr de sel supposé sec). L'opération terminée, tout est dissous ; on évapore alors la solution au quart et on la neutralise par une quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire pour saturer la soude (ce que l'on a déterminé par un dosage préalable du sodium sur une petite portion de liquide).

L'acide tartronamique formé cristallise alors lentement en longues aiguilles prismatiques, qu'on purifie par cristallisation. Son analyse a conduit à la formule $C^3H^5AzO^4$. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Cet acide fond vers 160° en se décomposant. C'est un acide monobasique, ainsi que le montre l'étude de ses sels ; c'est donc bien l'acide tartronamique $CH(OH\left\{\begin{matrix}COH^2Az\\COOH\end{matrix}\right.$ et non son isomère l'acide amidomalonique $CH(AzH^2(CO^2H)^2$.

Sel d'argent $C^3H^4AgAzO^4$.—On l'obtient par double décomposition ou par neutralisation directe de l'acide. Il est soluble et cristallise en petits prismes très-nets.

Sel de plomb $(C^3H^4AzO^4)^2Pb+{}^1/_2H^2O$. — On l'obtient par neutralisation de l'acide par l'oxyde de plomb, et cristallise en aiguilles brillantes, peu solubles à froid, facilement solubles à l'ébullition. Ce sel ne se déshydrate que vers 120°, température à laquelle il commence à se décomposer.

Sel de baryum $(C^3H^4AzO^4)^2Ba+H^2O$. — Cristaux prismatiques solubles dans l'eau.

Sel de potassium $C^3H^4KAzO^4+H^2O$. — Prismes striés, très-caractéristiques. Il se décompose à 150°, avant d'avoir perdu son eau.

Ce qui distingue surtout l'acide tartronamique de l'acide amidomalonique, c'est qu'il donne, par l'action de l'eau, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'acide glycoliqne, tandis que l'acide malonique fournit du glycocolle (Baeyer). En outre, l'iode

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 82.

qui transforme l'acide amidomalonique en acide mésoxalique est sans action sur l'acide tartronamique.

L'acide azoteux transforme l'acide tartronamique en acides carbonique et glycolique.

Lorsqu'on décompose l'acide tartronamique par la baryte, pour obtenir l'acide tartronique, on obtient également beaucoup d'acide glycolique.

Sur l'éthyl- et la méthylsuccinimide; par M. N. MENCHOUTKINE (1).

Éthylsuccinimide $C^4H^4O^2(C^2H^5)Az$. — Elle se forme par la distillation du succinate acide d'éthylamine. Elle fond à 26° et reste longtemps en surfusion; elle cristallise en longs cristaux aciculaires. Elle bout à 234°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 66,5; densité théorique = 63,5 (c'est la première imide dont on ait pris la densité de vapeur). Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les alcalis la dédoublent en éthylamine et acide succinique. La baryte la transforme à une douce chaleur en éthylsuccinamate de baryum soluble dans l'eau et cristallisable, $(C^4H^4O^2(C^2H^5.HAz)O^2)^2Ba$.

Méthylsuccinimide $C^4H^4O^2(CH^3)Az$. — Elle cristallise en larges lames solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 65°,5 et bouillant à 234°.

Mercure-succinimide et cyanure de mercure

$$(C^4H^4O^2Az)^2Hg.HgCy^2.$$

Lamelles rhomboïdales se déposant dans la solution concentrée chaude des deux combinaisons.

Action du chlorure de sulfuryle sur les alcools; par M. P. BEHREND (2).

Chlorure de sulfuryle et alcool. — Si l'on fait tomber goutte à goutte de l'alcool (1 moléc.) dans du chlorure de sulfuryle bien refroidi (1 moléc.), il se produit une vive réaction, qu'on achève en

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 90.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1334.

Sur l'acide tartronamique ; par M. N. MENCHOUTKINE (1).

Pour préparer cet acide, déjà signalé dans notre Correspondance russe, t. XXVII, p. 261, on maintient le dialurate de sodium, récemment préparé, en ébullition avec de l'eau pendant 20 heures (500gr d'eau pour 30gr de sel supposé sec). L'opération terminée, tout est dissous ; on évapore alors la solution au quart et on la neutralise par une quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire pour saturer la soude (ce que l'on a déterminé par un dosage préalable du sodium sur une petite portion de liquide).

L'acide tartronamique formé cristallise alors lentement en longues aiguilles prismatiques, qu'on purifie par cristallisation. Son analyse a conduit à la formule $C^3H^5AzO^4$. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Cet acide fond vers 160° en se décomposant. C'est un acide monobasique, ainsi que le montre l'étude de ses sels ; c'est donc bien l'acide tartronamique $CH(OH\left\{\begin{matrix}COH^2Az\\COOH\end{matrix}\right.$ et non son isomère l'acide amidomalonique $CH(AzH^2(CO^2H)^2$.

Sel d'argent $C^3H^4AgAzO^4$.—On l'obtient par double décomposition ou par neutralisation directe de l'acide. Il est soluble et cristallise en petits prismes très-nets.

Sel de plomb $(C^3H^4AzO^4)^2Pb+{}^1/_2H^2O$. — On l'obtient par neutralisation de l'acide par l'oxyde de plomb, et cristallise en aiguilles brillantes, peu solubles à froid, facilement solubles à l'ébullition. Ce sel ne se déshydrate que vers 120°, température à laquelle il commence à se décomposer.

Sel de baryum $(C^3H^4AzO^4)^2Ba+H^2O$. — Cristaux prismatiques solubles dans l'eau.

Sel de potassium $C^3H^4KAzO^4+H^2O$. — Prismes striés, très-caractéristiques. Il se décompose à 150°, avant d'avoir perdu son eau.

Ce qui distingue surtout l'acide tartronamique de l'acide amidomalonique, c'est qu'il donne, par l'action de l'eau, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'acide glycolique, tandis que l'acide malonique fournit du glycocolle (Baeyer). En outre, l'iode

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 82.

qui transforme l'acide amidomalonique en acide mésoxalique est sans action sur l'acide tartronamique.

L'acide azoteux transforme l'acide tartronamique en acides carbonique et glycolique.

Lorsqu'on décompose l'acide tartronamique par la baryte, pour obtenir l'acide tartronique, on obtient également beaucoup d'acide glycolique.

Sur l'éthyl- et la méthylsuccinimide ; par M. N. MENCHOUTKINE (1).

Éthylsuccinimide $C^4H^4O^2(C^2H^5)Az$. — Elle se forme par la distillation du succinate acide d'éthylamine. Elle fond à 26° et reste longtemps en surfusion; elle cristallise en longs cristaux aciculaires. Elle bout à 234°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 66,5; densité théorique = 63,5 (c'est la première imide dont on ait pris la densité de vapeur). Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les alcalis la dédoublent en éthylamine et acide succinique. La baryte la transforme à une douce chaleur en éthylsuccinamate de baryum soluble dans l'eau et cristallisable, $(C^4H^4O^2(C^2H^5.HAz)O^2)^2Ba$.

Méthylsuccinimide $C^4H^4O^2(CH^3)Az$. — Elle cristallise en larges lames solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 65°,5 et bouillant à 234°.

Mercure-succinimide et cyanure de mercure

$$(C^4H^4O^2Az)^2Hg.HgCy^2.$$

Lamelles rhomboïdales se déposant dans la solution concentrée chaude des deux combinaisons.

Action du chlorure de sulfuryle sur les alcools ; par M. P. BEHREND (2).

Chlorure de sulfuryle et alcool. — Si l'on fait tomber goutte à goutte de l'alcool (1 moléc.) dans du chlorure de sulfuryle bien refroidi (1 moléc.), il se produit une vive réaction, qu'on achève en

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 90.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1334.

chauffant légèrement. Il se produit des torrents d'acide chlorhydrique et un liquide oléagineux d'où l'on isole, par l'action de l'eau glacée, du *chlorure éthylsulfurique*. La réaction a donc lieu suivant l'équation

$$SO^2Cl^2 + C^2H^5OH = SO^2 < {}^{OC^2H^5}_{Cl} + HCl.$$

Si l'on opère en sens inverse, de sorte que l'alcool se trouve toujours en excès sur le chlorure de sulfuryle, c'est le sulfate diéthylique qui prend naissance, par suite de l'action de l'alcool sur le chlorure éthylsulfurique d'abord formé

$$SO < {}^{OC^2H^5}_{Cl} + C^2H^5OH = SO^2 < {}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5} + HCl.$$

Le sulfate éthylique a été caractérisé par ses propriétés et par son dédoublement en alcool et acide éthylsulfurique par l'action de l'eau.

L'action de l'alcool méthylique sur le chlorure éthylsulfurique donne naissance au *sulfate méthyléthylique* $SO^2 < {}^{OC^2H^5}_{OCH^3}$. Celui-ci est un liquide jaunâtre qui se colore sous l'influence de la chaleur et que l'eau dédouble en alcool méthylique et acide éthylsulfurique.

Chlorure de sulfuryle et alcool méthylique. — La réaction donne naissance au *chlorure méthylsulfurique* qui, par l'action d'un excès d'alcool méthylique, se transforme en *sulfate diméthylique* $SO^2(OCH^3)^2$ et, par l'action de l'alcool ordinaire, en sulfate méthyléthylique. Ce dernier se dédouble sous l'influence de l'eau en alcool méthylique et acide éthylsulfurique et non en alcool et acide méthylsulfurique, comme on pouvait le supposer.

Chlorure de sulfuryle et alcool butylique. — Le *chlorure butylsulfurique* $SO^2 < {}^{OC^4H^9}_{Cl}$ qui se forme dans la réaction est un corps très-altérable, qui se décompose déjà à la température ordinaire ; à 80°, sa décomposition a lieu avec une sorte d'explosion.

Chlorure de sulfuryle et alcool benzoïque. — La réaction a lieu comme dans les cas précédents, mais le chlorure benzylsulfurique formé est encore plus altérable que le chlorure butylsulfurique.

Sur l'acide pyrotartrique de M. Reboul; par M. W. DITTMAR (1).

L'auteur émet l'opinion que l'acide désoxyglutanique, qu'il a obtenu il y a quelques années par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide glutanique (t. XVIII, p. 241), est identique avec l'acide pyrotartrique normal de M. Reboul (t. XXV, p. 386).

Sur quelques combinaisons aldéhydiques; par MM. E. HEPP et G. SPIESS (2).

Aldéhyde et benzonitrile. — On introduit peu à peu, en agitant, 1 à 15 °/₀ de paraldéhyde dans de l'acide sulfurique concentré et froid, puis du benzonitrile (dans le rapport de 2 moléc. à 1 moléc. d'aldéhyde). Après quelques heures, on étend d'eau, on lave le précipité à l'ammoniaque et on le fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi de longues aiguilles blanches, fusibles à 204° et sublimables sans décomposition. Ce corps est à peu près insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone, surtout dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Sa composition est représentée par la formule brute $C^{16}H^{16}Az^2O^2$, qui représente 1 molécule d'aldéhyde, 2 molécules de benzonitrile et 1 molécule d'eau.

La potasse alcoolique n'attaque ce corps qu'à l'ébullition, en donnant de l'acide benzoïque, qui se produit aussi par l'action des acides minéraux bouillants, en même temps qu'il se dégage de l'aldéhyde. L'acide chlorhydrique froid produit de la benzamide.

La constitution de ce produit peut se représenter par la formule

$$CH^3\text{-}CH<\begin{matrix}AzH.CO.C^6H^5\\AzH.CO.C^6H^5\end{matrix},$$

qui est aussi celle de l'*éthylidène-dibenzamide* de M. Nencki (t. XXII, p. 166) et de M. Bischoff (t. XXII, p. 284). M. Nencki indique 188° comme point de fusion de cette dernière; mais les auteurs lui ont trouvé, après plusieurs cristallisations, le point

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1339.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1424.

de fusion à 204°. Il y a donc identité. Ce même corps avait déjà été obtenu par M. Limpricht par l'action du chlorure de benzoyle sur l'aldéhydammoniaque (1).

Méthylal et benzonitrile. — On introduit 1 molécule de méthylal dans de l'acide sulfurique concentré, contenant 2 molécules de benzonitrile étendu de son volume de chloroforme. La réaction est énergique, et il faut refroidir. Après quelque temps, on verse le tout dans l'eau, on chasse le chloroforme par distillation, on lave le précipité à l'ammoniaque et on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant.

Cette combinaison cristallise en aiguilles feutrées, fusibles à 212°, insolubles dans l'eau, solubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther, l'alcool bouillant. Elle se sublime presque sans décomposition. Ses réactions sont semblables à celles de la combinaison précédente et sa composition se représente par la formule

$$CH^2 \begin{cases} AzH.CO.C^6H^5 \\ AzH.CO.C^6H^5. \end{cases}$$

Chloral et benzonitrile. — La combinaison de ces deux corps, qui s'obtient comme les précédentes, cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles fusibles à 257°, peu solubles dans l'éther, plus solubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone et l'alcool bouillant. Elle renferme

$$CCl^3.CH \begin{cases} AzH.CO.C^6H^5 \\ AzH.CO.C^6H^5. \end{cases}$$

Le benzonitrile donne des combinaisons cristallisées analogues avec le bromal, le chloral butylique, l'aldéhyde valérique, mais non avec l'aldéhyde benzoïque.

Sur l'action réciproque de l'acide oxalique et des alcools monatomiques ; par **MM. A. CAHOURS et E. DEMARÇAY** (2).

Lorsqu'on prépare l'éther oxalique par l'action de l'acide oxalique desséché sur l'alcool, il se produit en même temps une certaine quantité de formiate d'éthyle, ainsi que l'avaient déjà constaté Schmidt et Lœwig. Remplace-t-on l'alcool ordinaire par les alcools propylique, butylique et amylique primaires, on ob-

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. XLVIII, p. 382.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 688.

serve de même la production simultanée d'oxalate et de formiate correspondants. En faisant varier les proportions d'acide et d'alcool, on obtient des quantités fort différentes de ces deux éthers.

La formation de ces deux éthers s'explique par la décomposition, sous l'influence d'un excès d'alcool ou de la chaleur seule, de l'éther *acide* formé en premier lieu :

$$\underset{\text{Ac. oxalovinique.}}{C^2H(C^2H^5)O^4} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} = H^2O + \underset{\text{Oxalate d'éthyle.}}{C^2(C^2H^5)^2O^4}$$

$$C^2H(C^2H^5)O^4 = CO^2 + \underset{\text{Formiate d'éthyle.}}{CH(C^2H^5)O^2}.$$

Lorsqu'on dissout de l'acide oxalique dans l'alcool, à la température de 65-70°, et qu'après une digestion de quelques heures on soumet le liquide à la distillation, on remarque que les différentes portions, qui distillent de 85 à 110°, de 110 à 130°, de 130 à 145° et de 145 à 185°, renferment toutes de l'éther oxalique qui, par conséquent, a dû se former à basse température.

Vers 140°, il se produit un dégagement de gaz qui, très-faible au début, s'accélère beaucoup entre 150 et 155° pour continuer faiblement jusqu'à 185°, température à laquelle l'opération est terminée.

Le gaz dégagé est un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

Le rapport de ces deux gaz est en moyenne :

Au début	CO...	25 vol.	A la fin	CO...	10 vol.
	CO^2...	75		CO^2...	75

La proportion maxima de formiate, par rapport à l'oxalate, a été trouvée de 2,8 à 10; ce maximum se produit lorsqu'on fait agir sur l'alcool une quantité d'acide oxalique un peu supérieure à celle qui est nécessaire pour produire l'acide oxalovinique et qu'on fait digérer leur mélange pendant quelques jours à 50-60°, conditions dans lesquelles se produit le maximum d'acide oxalovinique.

L'acide oxalique sec s'éthérifie facilement au contact des alcools primaires (*propylique*, *butylique*, *amylique*, ainsi qu'*allylique*) et l'oxalate est toujours accompagné de formiate.

Si les alcools butylique ou amylique sont en grand excès, on obtient presque exclusivement de l'oxalate; si l'acide est en excès et si l'on fait digérer le mélange avant la distillation, la propor-

tion du formiate s'élève quelquefois un peu au-dessous du tiers du poids d'oxalate formé.

Un mélange de 2 moléc. d'acide oxalique sec et de 1 moléc. d'alcool amylique, abandonné pendant quelques jours à lui-même, puis porté pendant une demi heure vers 100°, a fourni deux couches :

La couche inférieure est aqueuse et renferme de l'acide oxalique et un peu d'acide amyloxalique.

La couche supérieure fournit de 155 à 165° un liquide renfermant une grande quantité de formiate d'amyle, puis le thermomètre monte rapidement à 260-265° et il distille presque exclusivement de l'oxalate d'amyle. Ce mélange d'éthers (51 grammes), soumis à la rectification, a donné 13 grammes de formiate et 38 grammes d'oxalate d'amyle.

La décomposition de l'acide amyloxalique paraît commencer à 155° et se termine entre 165 et 170° ; le gaz dégagé est presque exclusivement de l'acide carbonique.

L'alcool butylique donne des résultats tout à fait comparables à ceux fournis par l'alcool amylique. Le mélange d'éthers produits se sépare par la distillation fractionnée en formiate de butyle, passant de 92 à 96°, et oxalate de butyle, qui distille à 220-225°.

L'alcool propylique primaire, l'alcool allylique et l'alcool benzylique, qui sont également des alcools primaires, donnent de même des mélanges d'éthers oxaliques et formiques. L'*oxalate de benzyle* est un corps neutre, solide et cristallisable, bouillant à une température très-élevée, en se décomposant.

L'*alcool isopropylique* se comporte comme l'alcool propylique, avec cette différence qu'il fournit beaucoup moins d'éther oxalique correspondant.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'acide oxalique sec, d'alcool propylique et d'alcool isopropylique, ce dernier en quantité dominante, on obtient de grandes quantités d'oxalate de propyle, bouillant entre 209 et 211°, et donnant par la saponification de l'alcool propylique distillant entre 92 et 98°. La portion qui passe au-dessous de 200° donne par la saponification une très-petite quantité d'alcool isopropylique bouillant à 90°.

Cette réaction fournit un moyen très-simple pour séparer l'al-

cool propylique de l'alcool isopropylique, qu'il est si difficile de séparer par distillation fractionnée.

Les alcools secondaires s'éthérifient donc plus difficilement par l'acide oxalique que les alcools primaires ; et il est probable que les alcools tertiaires s'éthérifieront encore moins facilement.

Action de la chlorodinitrobenzine α sur la métanitraniline ; par M. WILLGERODT (1).

L'introduction des groupes AzO^2 dans l'aniline en affaiblit le caractère basique ou même l'annule complétement, comme dans la dinitraniline. Il était intéressant d'étudier l'action de ces corps sur les carbures nitrés et halogénés, tels que la chlorodinitrobenzine. Lorsqu'on chauffe celle-ci avec la métanitraniline (fusible à 108°), même en solutions alcooliques à 150°, il n'y a aucune action, contrairement à ce qui a lieu avec l'aniline; cela tient évidemment à l'affaiblissement du caractère alcalin. Si l'on fait intervenir un corps basique, la magnésie, par exemple, et qu'on chauffe à 200°, on obtient comme produit principal de larges aiguilles jaunes, fusibles à 194-195°. C'est la *dinitrophényle-nitraniline* α, formée d'après l'équation :

$$2AzH^2C^6H^4(AzO^2)+2C^6H^3(AzO^2)^2Cl+MgO=2AzH\left<\begin{matrix}C^6H^4(AzO^2)\\C^6H^3(AzO^2)^2\end{matrix}\right.+MgCl^2+H^2O.$$

La dinitrophényle-métanitraniline est peu soluble dans l'alcool bouillant; l'acide acétique la dissout facilement à l'ébullition et l'abandonne par le refroidissement en courtes aiguilles jaunes.

Le produit de l'action de la dinitraniline sur la chlorodinitrobenzine, dans les mêmes conditions, n'a pas encore été examiné.

Action de la chloronitrobenzine α sur l'oxamide ; par M. WILLGERODT (2).

Les deux corps ne commencent à réagir l'un sur l'autre en solutions alcooliques que sous pression, à 150°; l'alcool prend

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1178.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1180.

part à la réaction, qui donne naissance à de la dinitraniline, à du chlorure d'éthyle, de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

A 200°, la réaction est plus complète et s'exprime par l'équation :

$$\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix} + C^6H^3(AzO^2)^2Cl + 2C^2H^5OH = AzH^2C^6H^3(AzO^2)^2 + (C^2H^5)^2O + CO^2 + CO + AzH^4Cl.$$

Enfin, si l'on fait intervenir la magnésie, il se forme de l'oxamate et du chlorure de magnésium, de la dinitraniline et de l'ammoniaque.

Sur l'élemi; par M. E. BURI (1).

D'après M. Flückiger, le principe cristallisé, contenu en petite quantité dans l'élemi, la *bryoïdine*, a pour formule $(C^{10}H^{16})^2.3H^2O$, tandis que son principe le plus abondant, l'amyrine, renferme $(C^{10}H^{16})^2.H^2O$. Cette dernière est contenue dans l'élem, sous forme de prismes microscopiques. Pour l'extraire, l'auteur traite le résidu par l'alcool froid, à 90 centièmes, qui dissout tout, sauf l'amyrine. Il dissout ensuite cette dernière dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles incolores, biréfringentes, groupées en agrégations sphéroïdales d'un éclat soyeux. L'amyrine fond à 177° et reste facilement en surfusion; elle se concrète en une masse résineuse. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone; sa solution alcoolique est dextrogyre. Sa formule brute est $C^{25}H^{42}O$, soit $(C^5H^8)^5.H^2O$.

L'acide sulfurique la dissout avec une couleur jaune rouge. La potasse fondue ne l'attaque pas. Elle donne par l'action de l'anhydride acétique un dérivé acétylé $C^{25}H^{41}O.C^2H^3O$.

Sur quelques principes du jasmin sauvage (Gelsemium sempervirens); par M. C. ROBBINS (2).

On emploie depuis quelques années, en Amérique, comme médicaments, diverses préparations fournies par cette plante, notam-

(1) *Neues Repert. für Pharm.*, t. xxv, p. 193.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. ix, p. 1182.

ment l'extrait fluide de la racine et la gelsémine. Pour étudier les principes contenus dans cette plante, l'auteur l'a épuisée par un mélange d'alcool et d'eau, ou plutôt de 3 grammes d'alcool et de 1 gramme d'éther; il a concentré la solution, séparé la résine et précipité le liquide filtré par le sous-acétate de plomb. La solution filtrée du précipité plombique renferme les principes azotés.

Le précipité plombique renferme un acide que M. Wormsley a aussi isolé et nommé *acide gelsémique*.

L'auteur a reconnu que cet acide n'est pas une espèce nouvelle, mais qu'il est identique avec l'*esculine* retirée par Rochleder du marron d'Inde. L'acide azotique dissout ce corps avec une couleur jaune, qui devient d'un rouge de sang par l'addition d'ammoniaque; cette réaction permet de reconnaître jusqu'à 0gr,00002 d'esculine.

La solution, séparée du précipité plombique et débarrassée de l'excès de plomb par H^2S, fut agitée avec de l'éther pour enlever des traces d'esculine, privée de l'excès d'éther par la chaleur, puis additionnée de potasse. Le précipité floconneux ainsi obtenu fut purifié par dissolution dans HCl, précipitation par la potasse et dissolution dans l'éther. La solution éthérée abandonna par l'évaporation un vernis incolore et transparent. Ce corps, après expulsion complète de l'éther, constitue une poudre amorphe légèrement rosée, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther et dans le chloroforme.

Sa réaction est alcaline et sa saveur très-amère. Ce corps, que l'auteur nomme *gelsémine*, présente tous les caractères d'un alcaloïde. Ses sels n'ont pas encore pu être obtenus cristallisés. Le chlorhydrate est très-soluble dans l'eau ; le tannin produit dans sa solution un précipité blanc, qui ne se forme dans une solution étendue qu'après addition d'ammoniaque. Le chlorure d'or y produit un précipité floconneux jaune ; il en est de même du chlorure de platine ; ce dernier précipité est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. L'iodure ioduré de potassium donne un précipité rouge brun, s'agglutinant par la chaleur ; l'acide phosphomolybdique donne un précipité floconneux jaune.

L'acide azotique dissout la gelsémine avec une couleur jaune vert; l'acide sulfurique concentré, avec une couleur jaune vert qui passe bientôt au rouge brun, puis, à chaud, au rouge foncé sale. Le bichromate occasionne dans la solution sulfurique une colo-

ration rouge cerise, qui tire bientôt sur le vert bleuâtre. L'oxyde céroso-cérique produit de même une coloratiou rouge cerise, qui est caractéristique.

L'analyse de la gelsémine conduit à la formule $C^{11}H^{19}AzO^{2}$, confirmée par l'analyse du chlorhydrate $C^{11}H^{19}AzO^{2}.HCl$ et par celle du chloroplatinate $(C^{11}H^{19}AzO^{2}HCl)^{2}PtCl^{4}$.

Le chlorhydrate de gelsémine, à la dose de $0^{gr},012$, en solution aqueuse, suffit pour tuer un fort pigeon, en produisant des accidents spasmodiques.

Sur le goudron de lignite; par **M. O. BURY** (1).

Les huiles lourdes de ce goudron sont d'un jaune-foncé; leur densité varie de 0,830 à 0,875; on ne peut séparer par distillation fractionnée les principes qui y sont contenus, à cause de leur point d'ébullition élevé.

Cette séparation a été tentée par l'emploi d'une solution benzinique d'acide picrique, qui donne naissance à un dépôt de longues aiguilles d'un rouge brun. Cette combinaison fut de nouveau décomposée par l'ammoniaque. Il se sépare ainsi une huile à point d'ébullition très-élevé. La solution de cette huile dans le sulfure de carbone ou le chloroforme, traitée par le brome ou par le chlore, donne un dérivé bromé ou chloré insoluble dans ces dissolvants, ainsi que dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine.

Le xylène bouillant dissout ces dérivés et les abandonne, par le refroidissement, en petites aiguilles. Ces produits de substitution ont par composition $C^{18}H^{8}Br^{4}$ et $C^{18}H^{8}Cl^{4}$. On peut les obtenir en partant de l'huile brute, étendue de benzine.

On n'a pas réussi à opérer la substitution inverse dans ces composés par l'action de l'amalgame de sodium, mais on a pu leur enlever le brome ou le chlore, en les chauffant avec de la poudre de zinc. On a obtenu ainsi un carbure cristallisable en belles lames solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, le sulfure de carbone, fusibles à 122° et distillant au delà de 360°. Ses solutions sont fluorescentes; sa composition est exprimée par la formule $C^{18}H^{12}$.

Traité par le brome, ce carbure donne un dérivé tribromé $C^{18}H^{9}Br^{3}$ ressemblant au dérivé tétrabromé primitif, mais plus soluble dans les divers dissolvants.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1207.

Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, le carbure $C^{18}H^{12}$ fournit une quinone $C^{18}H^{6}O^{2}$, de couleur brune, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Sur la formation d'ozone par le contact des plantes avec le peroxyde d'hydrogène; par M. S. COMNÉ (1).

Lorsqu'on introduit une tige de plante fraîche dans un tube d'essai contenant une solution faible de peroxyde d'hydrogène, celui-ci est décomposé avec dégagement de bulles d'oxygène. On reconnaît aisément que cet oxygène est ozonisé en lui présentant une bande de papier ozonoscopique mouillée. Si l'on plonge une fleur avec sa tige et les feuilles, on voit que ce sont ces dernières qui décomposent le peroxyde d'hydrogène avec le plus d'activité. Si l'on introduit un bouquet de fleurs dans de l'eau oxygénée faible au lieu d'eau ordinaire, l'atmosphère ambiante se remplit peu à peu d'ozone, beaucoup plus facilement que par tout autre procédé.

Si l'on fait usage de peroxyde d'hydrogène concentré, il se produit un dégagement rapide d'ozone.

De l'action que l'acide borique et les borates exercent sur les végétaux; par M. E. PELIGOT (2).

Les propriétés antiseptiques du borax, mises en évidence par les recherches de M. Dumas, ont porté l'auteur à étudier son action sur la végétation.

Des plants de haricots en pleine prospérité ont été arrosés une seule fois avec de l'eau tenant en dissolution 2 grammes de borax, de borate de potasse et d'acide borique. Au bout de quelques jours, les feuilles des trois plants arrosés avec cette solution ont commencé à jaunir et la vie végétale a été peu à peu supprimée, tandis que d'autres plants, traités par des sels ferti-

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 4.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 686.

lisants (oxalate d'ammoniaque, nitre, etc.), ou arrosés simplement avec de l'eau ordinaire, sont restés d'un beau vert et ont accompli normalement les diverses phases de leur développement.

L'action délétère exercée par le borax sur la végétation n'est pas due à la soude que renferme ce sel, mais bien à l'acide borique, car le borate de potasse, ainsi que l'acide borique libre, agissent comme le borax.

Comme il est difficile d'admettre *à priori* qu'une substance aussi toxique pour les végétaux jouisse d'une parfaite innocuité pour les animaux, on doit se demander si la conservation des viandes par les borates n'offre pas des dangers pour la santé publique.

Sur l'existence de l'asparagine dans les amandes douces; par **M. L. PORTES** (1).

L'auteur a pu retirer, par l'emploi de l'alcool fort, une trentaine de grammes de cristaux, de 11 kilogrammes de graines provenant de 100 kilogrammes de fruits. Avec l'alcool absolu et la graine privée d'épisperme, le rendement est de 3,4 à 4,5 $^{00}/_{00}$. L'analyse de ces cristaux, leur étude cristallographique et leur pouvoir rotatoire ont démontré leur identité avec l'asparagine.

Sur la matière sucrée contenue dans les pétales des fleurs; par **M. J. BOUSSINGAULT** (2).

Les pétales des fleurs renferment de notables proportions de sucre, atteignant, d'après des dosages effectués sur une dizaine d'espèces différentes (lis, laurier-rose, acacia, magnolia, roses, etc.), une proportion moyenne de 4,88 $^0/_0$ du poids des pétales non desséchées. La cellulose, les principes immédiats non sucrés y entrent pour de moindres quantités. En outre, une portion du sucre est souvent du sucre interversible, la majeure partie étant du sucre réducteur.

Les pétales de la rose ont donné à l'analyse :

Cellulose et matières insolubles.....	7,60
Sucre réducteur.....	3,40
Substances solubles autres que le sucre..	2,00
Eau et matières volatiles.....	87,00

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 912.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 978.

Voici quelques chiffres indiquant les quantités de sucre contenues dans diverses espèces :

	Sucre réducteur.	Sucre interversible.
Laurier-rose (pétales).....	7,22 %	indices.
Acacia visqueux....	1,46	1,13 %
Magnolia.....	1,44	0,55
Oranger.....	5,00	0,60
Gueules-de-loup.....	4,83	2,12

Les feuilles cueillies en même temps que les fleurs ont donné moins de sucre, en moyenne 2,2 %.

Exposées à l'air, les fleurs perdent du sucre. Cette perte tient à ce que les pétales se comportent, dans l'atmosphère, comme les parties du végétal non colorées en vert; elles exhalent de l'acide carbonique en absorbant de l'oxygène qui, sans doute, brûle une partie du sucre. Cette déperdition est nulle après dessiccation.

Gaz contenus dans les fruits du Baguenaudier ; par MM. C. SAINT-PIERRE et Lucien MAGNIEN (1).

Les fruits de baguenaudier (*Colutea arborescens*) sont, comme on sait, gonflés de gaz et éclatent sous la pression de la main. Lorsqu'on les fait éclater alors qu'ils sont encore jeunes, leur enveloppe reprend après quelques jours leur forme primitive et il se forme une cicatrice solide.

Les gaz qui gonflent ces fruits ne sont pas de l'air atmosphérique, mais un mélange de 81 à 89 % d'azote, de 8,8 à 17,3 d'oxygène et de plus ou moins d'acide carbonique. Le maximum de ce dernier se trouve dans les fruits cueillis à 8 heures du matin (2,32 CO^2, 16,86 d'oxygène et 80,82 d'azote). Des fruits très-jeunes, cueillis depuis 2 jours, ont donné 1,65 CO^2, 8,80 O et 89,55 Az.

Le gaz contenu dans un fruit éclaté, s'étant soudé après quelques jours, renfermait 3,37 CO^2, 17,97 O et 78,66 Az.

Des expériences effectuées sous des cloches, avec des enveloppes déchirées, dans de l'air atmosphérique, ont montré que l'oxygène est rapidement absorbé et que la quantité d'acide carbonique produite dépasse celle qui pourrait résulter d'une com-

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. IX, p. 131, septembre 1876.

bustion effectuée par l'oxygène absorbé. Cet acide carbonique doit donc être élaboré par la plante, et le fruit est le siége de cette exhalation intérieure. Quant à l'azote et à l'oxygène, ils ont dû pénétrer dans le fruit par diffusion de l'air extérieur.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Note sur la présence de l'ammoniaque libre dans l'acier fondu; par M. P. REGNARD (1).

L'auteur a observé un dégagement d'ammoniaque pendant la rupture d'un grand nombre de barres d'acier. En même temps il se produisait un bruissement particulier dû à un dégagement de gaz, ainsi qu'on l'a constaté en recouvant les cassures d'une couche d'eau de savon. Il se produisit alors une mousse formée de bulles microscopiques dont le volume total dépassait quelquefois un centimètre cube. L'examen de ces bulles gazeuses fit voir qu'elles étaient formées d'hydrogène presque pur, contenant peut-être des traces d'acétylène.

Préservation de l'acier contre l'oxydation pendant la trempe; par M. Ph. RUST (2).

Pour préserver l'acier de l'oxydation pendant la trempe, l'auteur recommande le procédé suivant. On mélange 1 p. de charbon de bois finement pulvérisé et 1 p. de ferrocyanure de potassium avec une solution de gélatine, de manière à former une bouillie liquide dont on enduit l'objet à tremper, de manière à produire, par des immersions et des dessiccations successives, une couche de 2^{mm} d'épaisseur. On procède ensuite à l'opération de la trempe.

Purification de la gutta-percha commerciale; par M. WILLMRATH (3).

On dissout 1 p. de gutta-percha dans 16 p. de sulfure de carbone, on agite la solution avec du charbon animal et, après

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 260.
(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXI, p. 284.
(3) *Archiv der Pharmacie* (3), t. IX, p. 465.

l'avoir filtrée, on la verse dans quatre fois son volume d'alcool. Le dépôt une fois réuni, on décante et on le malaxe de manière à former un gâteau mince qu'on laisse exposé à l'air pour le débarrasser du sulfure de carbone qu'il retient. Quant au liquide, on le soumet à la distillation fractionnée pour en séparer de nouveau le sulfure de carbone. Ce dernier peut être remplacé par la benzine.

Recherche et détermination des principales matières colorantes employées pour falsifier les vins; par M. G. CHANCEL (1).

Le principe de la méthode suivie par l'auteur pour retrouver la fuchsine, la cochenille, l'indigo, le campêche, l'orcéine et l'orcanette repose sur l'emploi du sous-acétate de plomb. Ce sel précipite ces matières colorantes, sauf la fuchsine, qu'on isole ensuite en agitant le liquide filtré, acidulé d'acide acétique, avec de l'alcool amylique. L'examen du précipité plombique conduit ensuite à la connaissance de la matière colorante précipitée.

A 10cc de vin, on ajoute 3cc environ d'une solution de sous-acetate de plomb au vingtième, en s'assurant, après dépôt, que la précipitation est complète ; on chauffe, on filtre et on lave le precipité avec de l'eau chaude. Si la solution filtrée est colorée, on y recherche la fuchsine; si cette dernière n'existait qu'en petite quantité dans le vin, elle pourrait être entraînée dans la précipitation.

Le précipité est traité sur le filtre même par une solution de carbonate de potasse à 2 %, qu'on fait repasser à plusieurs reprises sur le précipité. Celui-ci cède au réactif la fuchsine qu'il peut encore contenir, ainsi que la cochenille ammoniacale (acide carminamique) et l'acide sulfindigotique; le campêche et l'orcanette sont retenus par le précipité. Avec le vin naturel, la liqueur alcaline prend une teinte jaune ou jaune verdâtre faible.

Cochenille. — La liqueur alcaline, privée par l'acide acétique et l'alcool amylique de la fuchsine qu'elle peut contenir, renferme le carminamate et le sulfindigotate de potasse qui ne sont pas décomposés par l'acide acétique et qui sont insolubles dans l'alcool amylique. On acidule d'acide sulfurique, qui met les

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 348.

acides carminamique et sulfindigotique en liberté, puis on agite avec de l'alcool amylique qui dissout le premier. La solution amylique se prête aisément à l'examen spectral. Le spectre de la cochenille est interrompu par deux bandes obscures situées l'une dans le jaune verdâtre (entre les raies D et E), la seconde dans le vert, correspondant sensiblement dans sa partie moyenne avec la raie E; une troisième bande, moins accusée, se montre dans le bleu.

Lorsque le vin est très-cochenillé, la solution de carbonate de potasse prend une nuance rouge qui peut servir à caractériser immédiatement la cochenille au spectroscope ; mais il vaut toujours mieux enlever la cochenille par l'alcool amylique, le spectre dans ce cas étant beaucoup plus net qu'avec la solution aqueuse.

Indigo. — L'acide sulfindigotique est insoluble dans l'alcool amylique et il reste dans la couche inférieure qu'il colore en bleu. Le spectroscope permet de la caractériser par l'apparition d'une bande d'absorption située dans le rouge, entre C et D.

Campèche. — Il n'est pas enlevé par le carbonate de potasse au précipité plombique. On traite celui-ci par une solution de sulfure de potassium à 2 %, qui dissout la matière colorante du campèche et celle du vin; aussi est-il plus simple de rechercher la première directement dans le vin. On chauffe quelques centimètres cubes de ce dernier avec un peu de carbonate, on ajoute 1 ou 2 gouttes d'eau de chaux, et l'on filtre. Le liquide filtré est jaune verdâtre si le vin est naturel; il prend une belle coloration rouge s'il renferme du campèche et présente alors le spectre d'absorption de cette matière colorante.

Orcanette. — Le rouge d'orcanette n'est enlevé au précipité plombique ni par le carbonate, ni par le sulfure de potassium, car il reste fixé dans le sulfure de plomb auquel on peut l'enlever par un traitement à l'alcool. Il colore l'alcool en rouge et présente au spectroscope une large bande d'absorption.

Sur la recherche de l'acide rosolique dans les vins, en présence de la fuchsine; par **MM. P. GUYOT et H. BIDAUX** (1).

L'acide rosolique diffère de la fuchsine en ce qu'il est coloré en rose par l'ammoniaque et que la liqueur ne cède rien à l'éther pa

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 982.

l'agitation avec ce dernier, tandis que la fuchsine est, comme on sait, décolorée par un excès d'ammoniaque et enlevée alors par l'éther. L'acide rosolique se fixe sur le fulmi-coton qu'il colore en rose, en présence de l'ammoniaque, tandis que le fulmi-coton teint en rose par le fuchsine est décoloré par cet agent. Ainsi, lorsqu'on agite de l'éther avec une solution d'acide rosolique, la couche aqueuse est colorée et l'éther reste incolore, tandis que le contraire arrive avec la fuchsine, si l'on a soin d'aciduler l'éther après agitation avec la liqueur ammoniacale. Ces réactions peuvent servir à caractériser ces deux matières colorantes existant en même temps dans un liquide. On verse celui-ci dans un flacon, on ajoute de l'ammoniaque, on agite avec de l'éther et l'on décante. S'il y a de la fuchsine, celle-ci est dissoute par l'éther qu'elle colore après addition d'acide acétique. Si la portion aqueuse contient de l'acide rosolique, celui-ci prend une teinte jaunâtre par l'addition d'acide acétique et se colore de nouveau en rose par l'ammoniaque. Ces indications peuvent être contrôlées par la teinture du fulmi-coton.

Recherches sur la falsification des vins; par M. Herm.-V. VOGEL (1).

Après un court aperçu sur la falsification des vins, dans lequel l'auteur fait remarquer que l'on a négligé jusqu'à présent les indications spectroscopiques, il rappelle la réaction par laquelle M. Bœttger reconnaît la présence de la mauve dans le vin. Le réactif employé est le *sulfate de cuivre*. On étend 10cc de vin de 90cc d'eau, et on y ajoute 30cc d'une solution concentrée de sulfate de cuivre ; si le vin est pur, il est décoloré ; s'il contient de la mauve, il se colore en violet.

L'auteur a reconnu que tous les vins purs, *sans exception*, qu'il a examinés, les vins nouveaux comme les vins vieux, sont décolorés par le sulfate de cuivre ; ce réactif paraît donc être le plus sensible pour reconnaître la pureté du vin. L'extrait de myrtille n'est pas modifié ; la mauve, le suc de cerises et les vins fuchsinés virent au violet ; la réaction spectroscopique de la fuchsine n'en est pas altérée. Ce qu'il y a de remarquable, c'est

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1906. — Voir aussi les premiers articles, t. VIII, p. 1246, du même recueil.

que l'extrait alcoolique des pellicules fraîches du raisin est coloré en violet, comme la mauve ; cette réaction indique que la matière colorante du vin subit une modification profonde par la fermentation.

L'auteur a constaté que le sous-acétate de plomb est peu propre, d'une manière générale, à reconnaître la pureté d'un vin. Les vins purs et les vins colorés artificiellement sont décolorés par ce réactif et donnent des précipités dont la coloration est rarement caractéristique. Voici quelques-unes des réactions produites par le sous-acétate de plomb :

Myrtilles (2 gouttes de sous-acétate par centimètre cube). — Décoloration complète après dépôt du précipité.

Cerises. — Précipitation partielle. Pas de décoloration en présence de l'alcool ou du vin.

Fuchsine. — Pas de décoloration du vin blanc fuchsiné. On reconnaît facilement la fuchsine en agitant avec de l'éther. La solution éthérée présente la raie d'absorption entre D et E, caractéristique de la fuchsine.

Réaction de l'extrait alcoolique des pellicules de raisin. — Étendu de trois fois son volume d'eau, il donne le même spectre d'absorption que le vin nouveau étendu d'eau. L'absorption est plus prononcée après l'addition d'alun, qui augmente la coloration.

Additionné d'ammoniaque, l'extrait étendu se colore en vert, avec une fluorescence rouge ; le spectre d'absorption est notablement modifié ; on observe une forte bande d'absorption de C à D et une extinction des rayons bleus. L'addition d'acide tartrique augmente aussi la couleur de l'extrait étendu et l'absorption des rayons bleus.

Le sous-acétate de plomb produit un précipité vert d'herbe ; le sulfate de cuivre, une coloration violette, tandis que ce réactif décolore le même extrait après fermentation.

Troëne (*Ligustrum vulg.*). — C'est la matière colorante la moins nuisible au vin ; elle est très-foncée et moins altérable que les autres. L'examen spectroscopique permet de la reconnaître facilement.

L'extrait alcoolique de troëne possède une couleur plus violacée que celle du vin. Il présente une bande d'absorption vers D et une bande plus faible vers F. L'acide tartrique fonce la couleur et provoque une absorption depuis D jusqu'au delà du bleu.

L'alun colore l'extrait en bleu et provoque une dilatation de la

bande d'absorption D, en diminuant l'absorption dans le bleu et dans le vert. L'acide tartrique fait de nouveau disparaître la couleur bleue et le spectre se rapproche de celui du vin rouge ; la neutralisation exacte par l'ammoniaque détruit l'effet de l'acide tartrique.

L'ammoniaque colore l'extrait de troëne en vert, puis en gris ; le spectre est semblable à celui du vin additionné d'ammoniaque (bande d'absorption vers *c*, puis extinction graduelle du spectre depuis D environ jusqu'au delà du bleu). La gélatine et le tannin ne décolorent qu'incomplétement le troëne.

Le vin blanc coloré par le troëne se distingue donc facilement du vin rouge pur par les réactions spectrales ci-dessus.

La modification que subit la matière colorante du vin pendant la fermentation a conduit l'auteur à examiner l'influence de la fermentation sur les matières colorantes de la mauve et du troëne. Ces matières ont été ajoutées à du moût de vin blanc en fermentation. L'examen subséquent a fait voir que ces matières n'avaient pas éprouvé de modifications dans leur caractère.

Lorsqu'un vin est coloré exclusivement par la mauve ou par le troëne, la reconnaissance de ces matières ne présente pas de difficulté ; mais si les $^3/_4$, par exemple, de la couleur sont dus à la matière colorante du vin et le reste à la mauve ou au troëne, les indications deviennent moins précises. Il faut alors précipiter la matière du vin par la gélatine et le tannin (réactif de Fauré) et examiner la liqueur claire, qui renferme les matières colorantes étrangères. On neutralise par l'ammoniaque étendue, on acidule de nouveau par une goutte d'acide acétique et on y ajoute de l'alun ; les bandes d'absorption des matières colorantes étrangères peuvent alors être observées. Le mémoire de l'auteur est accompagné de courbes indiquant les spectres d'absorption.

Revue des brevets français.

111016. — *Appareil portatif destiné à l'analyse industrielle des gaz.* — Orsat, repr. par Armengaud jeune, 23, boulevard de Strasbourg ; 8 janvier.

Ce brevet indique les perfectionnements à un appareil du même auteur. Ces perfectionnements permettent de doser l'hy-

drogène et les hydrocarbures et consistent dans l'emploi d'un tube de platine en spirale chauffé au gaz ou à l'alcool, pour produire la combustion des mélanges gazeux.

111058. — *Système de rectification des alcools bruts.* — Billet, repr. par Armengaud jeune; 14 janvier.

Ce système repose :

1° Sur l'insufflation de l'air à la base des appareils distillatoires et sur l'emploi d'appareils à distiller au moyen d'injecteurs, de pompes ou d'insufflateurs à air froid;

2° Sur l'échauffement préalable de l'air par son passage dans des tuyaux disposés dans les gargouilles des générateurs, utilisant ainsi la chaleur perdue par le chauffage des appareils à rectifier.

111062. — *Produit chimique dit mastic calorifuge franco-universel.* — Bruno et Magniet, repr. par d'Aubréville, 22, rue de Trévise; 17 janvier.

Ce mastic est composé d'argile, de sang de bœuf, d'amiante, de charbon de bois, de déchets de laine, de farine de seigle, de sciure de bois et d'eau.

111098. — *Perfectionnements dans la fabrication du sulfate de cuivre.* — Dennis, repr. par Lecanu, 13, rue Gaillon ; 17 janvier.

On introduit du cuivre métallique granulé dans une série de chambres ou de tours, doublées de plomb et reliées par des tuyaux de plomb; on y fait passer un courant d'acide sulfureux, produit par le grillage des pyrites ou autrement, de l'air et de la vapeur d'eau. On lessive et fait cristalliser.

111142. — *Procédé industriel pour la fabrication d'un métal nouveau au moyen de la fusion des rognures de fer-blanc.* — Larocque et Mlle Larocque, 9, rue de Lyon ; 19 janvier.

Les déchets, comprimés en paquets de 300 kilogrammes, sont fondus au cubilot avec addition de 5 % de castine; on fait arriver le vent sous une pression de 30 à 33° du ventimètre à eau. A mesure que la charge descend dans le cubilot, on la renouvelle par couches alternatives de coke et de déchets de fer-blanc. Le métal qui s'écoule peut être employé directement pour moulages, ornements, poids, etc.

111144. — *Procédé chimique ayant pour objet la production simultanée du nitrate d'ammoniaque et du bicarbonate de soude*

ou de potasse.—Lesage et Cie, repr. par Parent, 110, rue Richelieu ; 20 janvier.

Ce procédé consiste à faire passer un courant d'acide carbonique dans une solution de nitrate de soude ou de potasse additionnée de carbonate d'ammoniaque.

111148. — *Procédé de dorure et d'argenture.* — Rein, 14, rue de la Chapelle ; 21 janvier.

Ce procédé, destiné à permettre de dorer et d'argenter soi-même, consiste à plonger, pendant 4 à 5 minutes, les objets à recouvrir, dans un bain légèrement chauffé contenant les produits suivants, pour 1 gramme d'or fin ou d'argent, dissous dans 30 centilitres d'eau :

	DORURE.		ARGENTURE.
	Or blanc.	Or rouge.	
Cyanure jaune.....	6gr	6gr,	6gr
Carbonate de potasse.....	4	4	4
Sel marin.....	6	6	6
Couperose distillée.....	»	20	»

111157. — *Mode de conservation indéfinie des substances alimentaires.* — Aubert, à Belfort ; 5 février.

Les substances alimentaires à conserver sont exposées aux vapeurs résultant de la fusion du mélange suivant : sucre raffiné pulvérisé, 25 %; nitrate de potasse, 25 %; soufre sublimé, 25 %; chaux en poudre, 15 %; semen-contra, 5 %; épices ou encens, 5 %.

111162. — *Perfectionnements à l'appareil raffinant les corps gras, avec application de l'acide phénique pour leur conservation.* — Combret, 25, rue de Vaugirard ; 21 janvier.

111173. — *Fabrication de l'acide azotique au moyen de l'azote et de l'oxygène à l'état de gaz.* — Julien, 2, rue des Princes, Marseille ; 1er février.

L'oxygène et l'azote libres, en proportions équivalentes, ou bien l'air ordinaire, sont comprimés et soumis à l'action d'une série d'étincelles électriques ; l'acide azotique se condense ou bien est immédiatement converti en azotate. L'ammoniaque peut s'obtenir par le même procédé avec l'azote et l'hydrogène.

111182. — *Appareil de purification de l'eau.* — Nolden, repr. par Armengaud jeune, 23, boulevard de Strasbourg ; 22 juin.

111190. — *Filtre rotatif à noir fin et à revivification dans le*

filtre même. — BARBET et GUILLAUME, à Abbeville (Somme); 28 janvier.

111248. — *Perfectionnements dans la fabrication du gaz.* — REDWOOD, repr. par Sautter, 6, rue de l'Oratoire; 28 janvier.

Ce brevet revendique :

1° Le passage du gaz de la houille sur du cuivre ou un de ses alliages, à une haute température et sur une large surface;

2° Le passage du gaz à l'eau dans les cornues pendant la distillation de la houille, puis sur du cuivre.

Ces opérations doivent avoir pour effet d'augmenter le rendement du gaz de la houille et d'en améliorer la qualité.

111249. — *Régénération du chlore par l'acide azotique.* — RÉMOND, 63, rue de la Municipalité, à Auteuil-Paris; 28 janvier.

L'auteur se fonde sur une série de réactions des oxydes de l'azote. L'acide azotique plus ou moins étendu, traité par l'acide chlorhydrique gazeux, donne du *chlore* et du peroxyde d'azote; ce dernier, en présence de l'eau, régénère de l'acide azotique en dégageant du bioxyde d'azote qui reproduit le peroxyde en contact de l'air.

111250. — *Perfectionnements des fourneaux métallurgiques.* — SAVAGE, repr. par Brandon, 13, rue Gaillon; 26 janvier.

111252. — *Procéde de désulfuration des lessives de soude.* — THOMAS, repr. par Bonneville, 18, rue de la Chaussée-d'Antin; 29 janvier.

Le procédé consiste dans l'emploi des composés de zinc pour précipiter le soufre des sulfures dans les lessives alcalines et transformer ces sulfures en alcalis caustiques, ce qui pourrait faire la base d'un procédé nouveau pour la fabrication des alcalis. Dans ce dernier cas, on recueillerait le sulfure de zinc produit soit pour l'exploiter comme blende, soit pour le griller et faire servir l'oxyde à de nouvelles opérations.

Clichy.—Imprimerie PAUL DUPONT, rue du Bac-d'Asnières (529, 6-7).
Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 18 MAI 1877.

Présidence de M. Debray.

M. LIMOUSIN, pharmacien, rue des Granges, n° 2, est nommé membre résidant.

M. BARBIER, pharmacien à Nancy, est nommé membre non résidant.

La Société reçoit : 1° *Chimie organique,* par M. ALEXEÏEFF, en langue russe (don de l'auteur).

2° *Bulletin des séances de la Société centrale d'agriculture de France*, n° 2, 1877.

M. Willm présente de la part de M. SCHLAGDENHAUFFEN la traduction d'un ouvrage de M. Hoppe-Seyler, intitulé : *Traité d'analyse chimique appliquée à la physiologie et à la pathologie.*

M. CAZENEUVE fait connaître le résultat de ses recherches sur l'hématine, sa préparation, sa composition, ses dérivés sous l'influence des alcalis et de l'acide chlorhydrique.

M. CAZENEUVE, avec la collaboration de M. MORGES, a étudié la fixation de l'azote par la cellulose dissoute dans le réactif de Schweizer.

M. YVON expose un travail qu'il a entrepris sur les azotates de bismuth.

M. GAUTIER fait une communication sur le tannin du vin.

Il annonce ensuite, et pour prendre date, que M. Ch. GIRARD et lui ont obtenu, par l'oxydation ménagée des tannins et de l'acide gallique, des matières colorantes cristallisées, en général rouges ou violettes en solutions acides, bleues ou vertes en solutions alcalines, et qui présentent les plus grandes analogies avec les matières colorantes naturelles des vins et des fruits rouges. MM. Gautier et Ch. Girard présentent à la Société un échan-

tillon cristallisé de la matière colorante rouge obtenue par l'oxydation de l'acide gallique.

M. Friedel présente un travail de M. Rayman sur l'aldéhyde orthoxylique.

MM. Friedel et Crafts ont commencé l'étude de l'action du chlorure d'aluminium sur divers chlorures, hydrocarbures et sur le mélange de ces divers composés. Ils ont reconnu que le chlorure d'aluminium à froid réagit sur le chlorure d'amyle, par exemple en fournisant de l'acide chlorhydrique, des hydrures C^nH^{2n+2} et des hydrocarbures plus condensés et moins riches en hydrogène.

Avec les pétroles, on obtient un dégagement gazeux et la formation de produits condensés.

Avec un mélange d'un chlorure et d'un hydrocarbure, on constate la formation en quantités considérables de carbures formées par les résidus de l'hydrocarbure moins H et du chlorure moins Cl. C'est ainsi que l'on a obtenu le toluène, l'éthylebenzine, l'amylebenzine, la benzophénone, etc.

M. Étard expose les résultats qu'il a obtenus en faisant agir l'acide chlorochromique sur l'hydrure d'amyle.

M. Miquel présente au nom de MM. Frébault et Destrem un travail sur l'action des carbonates insolubles sur le phosphate de soude.

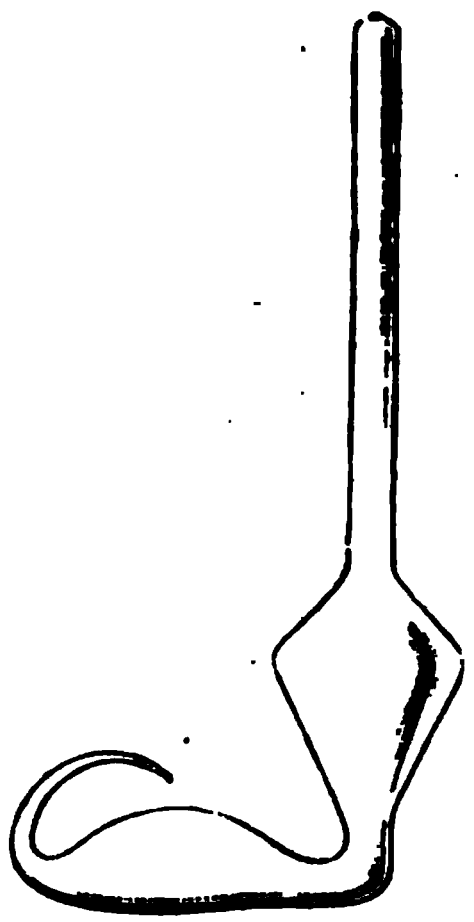
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Analyse d'un vin antique, conservé dans un vase de verre scellé par fusion; par H. BERTHELOT.

1. Ayant eu l'occasion de voir à Marseille, dans la remarquable collection d'objets antiques, qui porte le nom de *Musée Borely*, un vase de terre scellé par fusion et renfermant un liquide, il me parut que l'examen de ce liquide conservé depuis tant de siècles à l'abri des agents extérieurs, pourrait offrir un grand intérêt. M. Maglione, maire de Marseille, empressé à favoriser tout progrès scientifique, voulut bien m'autoriser à ouvrir le vase et à en

extraire le liquide; ce que je fis, avec le concours obligeant de M. Penon, directeur du musée, et de M. Favre, doyen de la Faculté des sciences. Je rapportai le liquide à Paris et je viens d'en faire l'analyse : c'est un échantillon de vin, déposé probablement comme offrande aux mânes, dans un tombeau, et qui nous apporte un curieux témoignage sur la composition des vins fabriqués il y a quinze ou seize cents ans.

2. Donnons quelques détails sur la forme et la nature du vase.



C'est un long tube de verre, renflé d'abord comme une ampoule, puis recourbé à angle droit en formant une deuxième ampoule, terminée elle-même en pointe recourbée.

Cette forme a dû lui être donnée, afin de permettre de le déposer à terre dans le tombeau sans qu'il roulât.

La longueur de l'objet est de 35 centimètres. La capacité totale des ampoules réunies à celle du tube, 35 centimètres cubes environ; le volume du liquide, 25 centimètres cubes. Ce tube a été fabriqué en verrerie. Après l'introduction du liquide, il a été fermé à l'origine du tube et à sa partie supérieure, par une fusion nette, limitée à une portion très-courte, en un mot tout à fait semblable à celle que nous pourrions produire aujourd'hui à la lampe. Aussi me paraît-il pobable que la fusion n'a pas eu lieu sur un feu de charbon, mais précisément dans la flamme d'une lampe.

L'antiquité du vase est manifestée par une patine caractéristique ; le verre s'exfolie par places, en feuillets minces et irisés. Ayant essayé, après l'avoir ouvert, de le refermer à la lampe, je n'ai pu y parvenir, le verre, dévitrifié à l'intérieur, se fendillant et devenant d'un blanc opaque sous le jet du chalumeau : c'est encore un signe d'antiquité.

3. Cet objet a été trouvé aux Aliscamps, près d'Arles, dans la vaste région qui a servi de cimetière à l'époque romaine, en un lieu où l'on a rencontré beaucoup d'autres objets en verre antique.

D'après une lettre que je reçois de M. Penon, ce tube au-

rait été trouvé par « des ouvriers travaillant aux chantiers où se « trouvent actuellement les ateliers du chemin de fer... Il gisait, « nu, dans une motte de terre, qui, en roulant sous le pic, s'en- « tr'ouvrit et le montra intact, recouvert d'une patine assez « épaisse, due à la décomposition du verre, et qui s'écailla en « partie sous les doigts des ouvriers... » On aurait aussi trouvé, quelques jours avant, dans le voisinage, cinq bouteilles de verre renfermant un liquide vineux; mais les ouvriers les brisèrent par ignorance. « Les divers objets dont je vous entretiens, » ajoute M. Penon, « ont été trouvés dans la couche *romaine* et « *au-dessous* des terrains où l'on retrouve ordinairement des ter- « rains de l'époque chrétienne. »

M. Alexandre Bertrand, conservateur du Musée de Saint-Germain, a bien voulu m'écrire aussi sur le même sujet ; il me dit que les archéologues sont disposés à croire qu'il y avait à Arles une fabrique où l'on travaillait le verre avec beaucoup d'art. Le tube que j'ai étudié « serait un produit indigène, probablement « des premiers temps de l'occupation romaine. »

Ce tube fut recueilli et acheté par M. Augier, qui a cédé depuis sa collection d'objets de verre à la ville de Marseille, pour le musée Borely (1).

M. Quicherat l'a signalé en 1874, dans son intéressant article: *De quelques pièces curieuses de verrerie antique.* (*Revue archéologique*, nouvelle série, t. XXVIII, p. 80, et *pl. XIII*, p. 73). Il y fait encore mention de divers vases analogues, contenant des liquides enfermés entre deux plaques de verre soudées, l'un trouvé en Angleterre, deux autres à Thionville. On m'a désigné aussi deux objets de cette espèce, qui existeraient au musée de Rouen. M. de Longpérier connaît des vases de verre analogues, à double rebord circulaire, creux et remplis de liquide. Un flacon antique bouché au feu, et contenant un liquide, trouvé à Pompey (Meurthe), se trouvait au musée lorrain, détruit par l'incendie de 1871 (2).

(1) Quelques personnes ont regardé ce tube comme une sorte d'instrument de physique, voire même de thermomètre : opinion que la forme, le diamètre du tube, la disposition et la nature du liquide, non plus que la date de fabrication ne me paraissent pas confirmer.

(2) M. Al. Bertrand m'ayant encore signalé un liquide contenu dans un vase de verre bleu du Musée du Louvre (collection Durand), je me suis adressé à M. Ravaisson, et à M. de Villefosse : ils ont bien voulu m'autoriser à extraire ce liquide, qui suintait lentement a travers les fêlures d'un

Ces renseignements prouvent que l'art de sceller le verre par fusion (ce que les alchimistes ont appelé depuis le *sceau d'Hermès*, ou scellement hermétique) était déjà connu des anciens. J'ai cru devoir les rapporter, afin de prévenir tout doute sur l'authenticité du liquide que j'ai analysé.

4. Le volume total du liquide s'élevait à 25 centimètres cubes environ, et l'espace vide excédant, laissé dans le tube, à une dizaine de centimètres cubes.

Ce liquide est jaunâtre, il renferme une matière solide en suspension, laquelle ne se dépose pas, même à la suite d'un repos prolongé. Cependant on réussit à éclaircir le liquide par des filtrations réitérées : le liquide transparent conserve une teinte ambrée. Le dépôt, d'un jaune brunâtre, ne renfermait pas de résine ou autre matière caractéristique : il résultait, sans doute, de l'altération lente de la matière colorante primitive.

Le liquide possède une odeur franchement vineuse, très-sensiblement aromatique et rappelant en même temps celle du vin qui a été en contact avec des corps gras. La saveur en est chaude et forte, en raison à la fois de la présence de l'alcool, de celle des acides et d'une trace de matière aromatique. L'analyse, rapportée à 1 litre, a donné .

Alcool	45cc,0
Acides fixes (évalués comme acide tartrique libre)..	3gr,6
Bitartrate de potasse	0 ,6
Acide acétique	1 ,2
Tartrate de chaux, notable. Traces d'éther acétique.	

Ni chlorures ni sulfates sensibles. La matière colorante n'existait plus dans la liqueur, du moins en proportion suffisante pour être modifiée par les alcalis ou précipitée par l'acétate de plomb. Il n'y avait que des traces de sucre, ou plus exactement de matière susceptible de réduire le tartrate cupropotassique, soit

grand vase bleu entièrement clos au feu, dans les conditions mêmes de sa fabrication. Je dois les remercier ici de leur obligeance. Il n'y avait plus que 5 à 6 centimètres cubes de liquide, formé par de l'eau sensiblement pure. Il semblerait que cette eau se soit introduite autrefois par voie d'infiltration à travers les fissures du vase, probablement placé sous la terre. En effet, ce dernier n'offrait aucun orifice apparent, qui ait pu être scellé après l'introduction volontaire d'un liquide. Le vase lui-même possède cependant une légère odeur de vinaigre aromatique. Mais cette odeur doit être due à un dépôt extérieur; car l'eau que j'ai extraite de l'intérieur du vase était neutre, inodore et insipide. Sa distillation n'a rien fourni.

avant, soit après l'action des acides ; ce qui prouve que le vin n'avait pas été miellé.

On remarquera que la dose d'alcool est celle d'un vin faible ; la proportion d'acide libre est dans les limites normales : elle a dû être diminuée par la réaction des alcalis provenant de l'altération du verre. La crème de tartre est peu abondante, probablement à cause de la présence de la chaux. L'alcool, dosé d'abord par les procédés alcoométriques ordinaires, a été rectifié de nouveau et séparé de l'eau au moyen du carbonate de potasse cristallisé; ce qui a fourni une quantité correspondant à peu près au dosage primitif. Cet alcool contient une trace d'une essence volatile qui rendait opalescente la liqueur distillée. L'alcool séparé par le carbonate de potasse possède une odeur très-sensible d'éther acétique (1).

5. En résumé, le liquide analysé se comporte comme un vin faiblement alcoolique et qui aurait subi, avant d'être introduit dans le tube, un commencement d'acétification : la proportion d'oxygène contenu à l'origine dans l'air de l'espace vide n'eût pas suffi pour produire la dose d'acide acétique observée; car elle équivaudrait au plus à $0^{gr},15$ d'alcool changé en acide (pour 1 litre).

On sait que l'acétification à l'air s'opère aisément dans un vin si peu alcoolique. C'est probablement en vue de la prévenir que l'on y avait ajouté, pendant sa fabrication ou depuis, quelque matière aromatique, conformément aux pratiques connues des anciens dans la conservation du vin.

Quant au motif pour lequel ce vin avait été si soigneusement enfermé dans un vase de verre scellé par fusion, l'opinion la plus vraisemblable paraît être celle qui l'attribuerait à un usage pieux, tel qu'une offrande aux mânes d'un mort dans son tombeau. Le lieu d'origine du tube, c'est-à-dire les Aliscamps (*Campi Elysii*), endroits de sépulture recherchés pendant plusieurs siècles, est d'accord avec cette opinion.

J'ajouterai que l'on rencontre fréquemment dans les tombeaux romains des fioles et autres vases renfermant des sédiments rou-

(1) Dans un liquide aussi ancien, l'équilibre d'éthérification peut être regardé comme atteint ; je rappellerai que, d'après les lois que j'ai observées pour cet équilibre (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 4e s., t. I, p. 332 et 334) $0^{gr},3$ environ d'alcool par litre doivent se trouver combinés aux acides, en partie sous forme d'acides éthérés, en partie sous forme d'éthers neutres. La présence de l'éther acétique est conforme à cette indication ; mais j'avais trop peu de matière pour le doser.

geâtres, qui pourraient bien, dans certains cas, avoir contenu du vin à l'origine (1); mais le liquide s'est évaporé, n'étant pas préservé, comme le nôtre, par un scellement hermétique.

Remarques sur la présence de la benzine dans le gaz de l'éclairage; par M. BERTHELOT.

1. Le pouvoir éclairant du gaz parisien parait dû, en majeure partie, à la présence de la vapeur de benzine, les autres carbures condensés s'y trouvant en proportion beaucoup plus faible : telle est la conclusion à laquelle je suis arrivé, dans des recherches présentées l'an dernier à l'Académie (*Voir* ce recueil, t. XXVI, p. 104). Cette conclusion n'est applicable en toute rigueur que pour un gaz d'éclairage préparé avec des houilles à benzine, et sous l'influence d'une température rouge très-élevée et longtemps prolongée : dernières conditions qui tendent à ramener tous les mélanges de carbures d'hydrogène à certains états d'équilibre déterminés par leurs actions réciproques. Les gaz tirés des boghead, des schistes, des résines, ou du cannel-coal, par une simple distillation opérée vers le rouge sombre, ont une composition différente, tant en raison de la richesse plus grande en hydrogène des matières premières, que de la dissociation moins avancée des carbures pyrogénés.

Il m'a paru utile de contrôler mes premiers résultats par de nouvelles analyses.

2. C'est au moyen de l'acide nitrique fumant que je suis parvenu à démontrer l'existence prépondérante de la benzine dans le gaz d'éclairage, soit 3 centièmes environ en volume. L'emploi qualitatif de ce réactif est déjà décisif; car il produit de la nitrobenzine, composé très-caractéristique.

8 à 10 centimètres cubes de gaz d'éclairage suffisent à la rigueur pour préparer l'aniline et son dérivé bleu.

L'emploi quantitatif de l'acide nitrique fumant est plus délicat.

(1) Ces vases ont été rencontrés quelquefois dans des tombes renfermant une invocation aux mânes : « *Dis manibus.* » Voir deux mémoires de M. Edm. Leblant : Sur le vase de sang; l'un publié chez Durand, en 1858, p. 23; l'autre extrait de la *Revue archéologique*, 1869, p. 4, 13, 19.

Les sédiments mériteraient d'être l'objet d'une analyse chimique approfondie, malgré les causes nombreuses d'altération ou de mélange qui ont pu influer, dans le cours des siècles, sur leur composition.

En effet, cet agent est susceptible d'attaquer peu à peu, non-seulement la benzine, mais aussi la plupart des autres carbures d'hydrogène, avec formation d'acide oxalique et d'autres substances, signalés par divers observateurs. Ce qui en rend cependant l'emploi possible et légitime dans l'analyse, c'est cette double circonstance : d'une part que les carbures les plus altérables (propylène, allylène, etc.) n'existent qu'à l'état de traces dans le gaz parisien ; et, d'autre part, que l'éthylène (qui n'y est guère plus abondant d'ailleurs) n'est pas attaqué d'une manière sensible par l'acide nitrique fumant, dans les conditions de courte durée, de basse température et de dilution progressive où j'opère, et où la benzine est au contraire absorbée. En raison de ces faits, on peut analyser le gaz d'éclairage à 1/200 près par les procédés rappelés ici.

3. J'ai contrôlé ces résultats en brûlant les gaz dans l'eudiomètre, avant et après l'action de l'acide nitrique. Voici quelques-unes des vérifications :

I) Hydrogène $= 89^{vol},5$; oxygène $= 60,5$. On fait détoner. Diminution totale $= 134^{vol},0$; ce qui répond à H réel $= 89,3$; Az $= 0,2$.

II) H $= 134^{vol},5$; on y ajoute quelques gouttes de benzine pure ; ce qui porte le volume à 143,0. On sépare par transvasement le gaz de l'excès de liquide, et l'on y ajoute de l'hydrogène, jusqu'à porter le volume total à $212^{vol},5$. Ce qui fait en centièmes :

$$H = 95,8 ; C^{12}H^6 = 4,0 ; Az = 0,2.$$

III) On brûle ce mélange dans l'eudiomètre. L'analyse indique : H $= 95,7$; $C^{12}H^6 = 4,1$; Az $= 0,2$ en volumes.

IV) Ce mélange est introduit, sur l'eau, dans un petit flacon qui en renferme $13^{cc},85$; on le traite par 1 centimètre cube d'acide nitrique fumant (densité $= 1,46$)(1), en observant les précautions décrites dans mon mémoire. (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 5e série, t. X, p. 172). Au bout d'une demi-minute d'agitation, on transvase le gaz dans un tube gradué, et on le traite par la potasse. Il reste $13^{cc},3$; ce qui fait pour 100 volumes : $C^{12}H^6$ absorbée $= 4,0$ (gaz humide) ou 4,1 (gaz sec).

(1) L'acide pesant 1,36 n'absorbe pas nettement la benzine dans ces conditions, vers 10 à 12 degrés. L'acide fumant employé ne doit renfermer que des proportions d'acide nitreux nulles ou très-faibles.

V) Comme contrôle, ce résidu transporté sur le mercure a été brûlé dans l'eudiomètre. On a obtenu :

$$H = 99,0;\ C^{12}H^{6} \text{ ou } C^{12}H^{5}\ (AzO^{4}) = 0,2\ ;\ Az = 0,8$$

(ce dernier introduit en partie pendant les opérations). Les résultats pourraient aussi être interprétés, sans erreur bien sensible, en admettant 1,2 d'oxyde de carbone formé dans la réaction.

En somme, l'acide a absorbé en totalité, ou sensiblement, la benzine, sans agir sur l'hydrogène.

VI) On mélange l'hydrogène et l'éthylène, dans les rapports :

$$H = 93,8;\ C^{4}H^{4} = 6,0;\ Az = 0,2.$$

VII) On traite $138^{vol},5$ de ce mélange par l'acide nitrique fumant. Le volume se réduit à 138,0; on transporte ce résidu sur le mercure, et on le brûle dans l'eudiomètre, ce qui fournit :

$$H = 93,6;\ C^{4}H^{4} = 5,9;\ Az = 0,5.$$

L'éthylène n'a donc été absorbé que dans une proportion négligeable.

VIII) On traite $138^{vol},5$ d'éthylène pur par l'acide nitrique fumant, dans les mêmes conditions. Dans deux essais, on a trouvé le volume réduit à 132 et 131, c'est-à-dire une absorption de 5 centièmes : soit les deux tiers environ du volume de l'acide nitrique employé; soit encore un vingtième du volume total de l'éthylène.

Cette faible absorption est-elle due à une action dissolvante proprement dite, ou à un commencement d'attaque ? C'est ce que je ne saurais décider. En tout cas, on est autorisé à admettre, d'après les essais VII et VIII, que la réaction lente produite par l'acide nitrique, dans les conditions désignées, est à peu près proportionnelle à la richesse des mélanges gazeux en éthylène, surtout quand cette richesse est minime; c'est-à-dire que le procédé est applicable sans erreur sensible à un mélange renfermant seulement quelques centièmes d'éthylène.

XI) Pour achever de le démontrer, on a préparé le mélange :

$$H = 91,3;\ C^{4}H^{4} = 5,1;\ C^{12}H^{6} = 3,4;\ Az = 0,2.$$

X) $138^{vol},5$ de ce mélange ont été traités par l'acide nitrique fumant; le volume final a été réduit à 133,5; soit $C^{12}H^{6}$ absorbé = 3,6 centièmes.

XI) On a transporté ce résidu sur le mercure et on l'a fait détoner. Analyse : $H = 94,1$; $C^4H^4 = 5,4$; $Az = 0,5$.

Au lieu de : $H = 94,5$; $C^4H^4 = 5,3$; $Az = 0,2$.

XII) L'action du brome sur l'eau a fourni: C^4H^4 absorbé $= 5,5$; ce qui concorde.

XIII) On a fait encore quelques essais sur le propylène et sur l'acétylène. Ces gaz pris dans l'état de pureté sont trop solubles dans l'eau pour permettre des mesures exactes. Ils sont aussi plus altérables que l'éthylène par l'acide nitrique fumant. Cependant, quand ils existent dans un mélange à la dose de quelques millièmes seulement, on les retrouve presque intacts, après un traitement par l'acide nitrique fumant, dans les conditions où j'opère. C'est ce qu'il est facile de vérifier, par exemple, pour l'acétylène contenu dans le gaz d'éclairage.

4. Avant d'appliquer ces résultats à l'analyse du gaz d'éclairage, je crois nécessaire de dire quelques mots de la réaction de l'acide sulfurique sur la vapeur de benzine; point sur lequel je dois faire une rectification, bien que la réaction en question n'ait joué aucun rôle dans mes analyses effectives. J'avais pensé d'abord que la vapeur de benzine n'était pas attaquée par l'acide sulfurique concentré, trompé par ces deux observations, à savoir que la réaction des deux corps à froid ne donne pas lieu à une proportion sensible d'acide benzino-sulfurique, et d'autre part, que les gaz renfermant de la benzine, après avoir été agités avec l'acide sulfurique pendant un temps très-long, retiennent encore une dose appréciable de cette vapeur. Quelques remarques m'ayant été adressées à cet égard, j'ai reconnu en effet que la vapeur de la benzine contenue dans un autre gaz est absorbée peu à peu par l'acide sulfurique monohydraté. Au bout de dix minutes, l'absorption est très-sensible; quoique après une heure et demie d'agitation, il reste encore près d'un demi-centième de benzine (en volume). Ce réactif ne saurait donc être employé dans des expériences précises, pour séparer la vapeur de benzine des autres carbures gazeux.

5. J'ai fait divers essais pour y substituer un acide plus dilué. Les acides SO^4H et $SO^4H,1/2HO$ absorbent l'un et l'autre la vapeur de benzine, et le gaz éthylène également, sous l'influence d'une très-longue agitation. Mais cette absorption n'a plus lieu, même au bout de quarante-huit minutes d'agitation violente, si l'on opère avec l'acide bihydraté

$$SO^4H, HO \ (d = 1,781 \text{ à } 14^\circ),$$

ainsi qu'il résulte des chiffres que voici.

XIV) L'hydrogène mêlé de benzine, dont j'ai donné plus haut l'analyse (III), a été agité pendant quarante-huit minutes avec l'acide bihydraté SO^4H,HO, puis brûlé dans l'eudiomètre; il a fourni:

$$H = 95,7; \ C^{12}H^6 = 4,0; \ Az = 0,3;$$

ce qui est sensiblement la composition primitive.

L'éthylène résiste également dans les mêmes conditions; 2 ou 3 centièmes seulement du gaz pur se trouvant absorbés.

Au contraire, le propylène est absorbé complétement par le même acide SO^4H, HO, au bout de trois minutes d'agitation énergique. L'acétylène l'est aussi, mais au bout de vingt-cinq minutes seulement.

L'acide plus étendu, tel que $SO^4H, 2HO$, absorbe lentement le propylène; plus lentement encore, l'acétylène; tandis qu'il agit immédiatement sur la vapeur d'éther.

On voit par là, que l'acide bihydraté SO^4H, HO peut être employé pour séparer le propylène et les carbures analogues, lorsqu'ils sont mêlés avec l'éthylène et la vapeur de benzine. Au contraire, la séparation des deux derniers carbures l'un de l'autre réclame l'emploi de l'acide nitrique fumant.

6. Je vais maintenant établir que la portion du gaz d'éclairage parisien absorbable par l'acide nitrique fumant offre une composition voisine de celle de la benzine. On parvient à cette démonstration en suivant la méthode générale que j'ai proposée en 1857, laquelle consiste à comparer les équations eudiométriques avant et après l'action d'un dissolvant (1). Voici les résultats observés:

		vol.
XV).	Gaz d'éclairage parisien, recueilli vers 5 heures de l'après-midi, et lavé à la potasse	100,0
	Après combustion, acide carbonique	57,5
	Diminution totale du volume	216,0
XVI)	Même gaz, cède à l'acide nitrique fumant (benzine supposée)	2,9
XVII)	Le résidu	97,1
	Après combustion dans l'eudiomètre, acide carbonique.	41,8

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 3e série, t. LI, p. 62, 1857.

Les auteurs ne donnent d'ailleurs aucune preuve décisive de la présence de l'aldéhyde dans leur produit, sauf l'odeur et la réduction du nitrate d'argent, propriété commune à une multitude de substances et, notamment, à l'hydrate d'acétylène.

7. L'hydrate d'acétylène ne saurait être non plus confondu avec l'aldéhyde crotonique. Non-seulement l'hydrate d'acétylène est précipité de ses solutions aqueuses par le carbonate de potasse cristallisé, épreuve qui n'a pas été faite, que je sache sur l'aldéhyde crotonique; mais l'*hydrate d'acétylène*, en solution aqueuse moyennement concentrée, *n'est pas précipité par le chlorure de calcium;* tandis que M. Kekulé, dans un remarquable travail sur l'aldéhyde crotonique (*Ann. der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 97, 1872) indique cette propriété, comme l'une des bases de la purification de l'aldéhyde crotonique.

8. M. Kekulé indique également (p. 94, 97), la facilité extrême avec laquelle l'aldéhyde crotonique absorbe l'oxygène de l'air, à la température ordinaire, pour se changer en acide crotonique cristallisé. Dès la première publication de ses observations (1869), il me vint à la pensée que l'hydrate d'acétylène pourrait bien être identique avec le nouvel aldéhyde. Mais ce corps exposé à l'air, soit à l'état pur, soit à l'état de solution aqueuse, disparaît sans laisser la moindre trace d'acide cristallisable; l'opération ayant été suivie pendant toute la durée de l'évaporation spontanée, de façon à ne pas laisser échapper l'acide que l'on cherchait, au cas où il se serait volatilisé à son tour.

Si l'on opère au contact d'une solution alcaline, l'hydrate d'acétylène se résinifie avec une grande promptitude, mais sans fournir d'acide crotonique.

Quelques autres essais, réalisés en faisant bouillir pendant 2 ou 3 minutes la solution avec l'oxyde d'argent, n'ont pas non plus fourni d'acide crotonique, contrairement à ce qui arrive pour l'aldéhyde crotoniqne.

Je n'avais pas cru devoir publier ces résultats négatifs en 1869; mais il me semble utile de le faire aujourd'hui : MM. Lagermarck et Eltekoff ayant annoncé récemment (*Berichte der D. Ges.*, 10e année, p. 638), que l'hydrate d'acétylène est identique avec l'aldéhyde crotonique.

Ces savants ont obtenu, en effet, une très-petite quantité d'acide crotonique (dont ils n'ont pu faire l'analyse, faute de matière), en laissant digérer une solution aqueuse d'hydrate d'acétylène (ce

dernier gaz préparé au moyen du bromure d'éthylène), pendant trois semaines avec de l'oxyde d'argent. Cette durée de réaction, aussi bien que ce faible rendement ne s'accordent pas avec les propriétés connues de l'aldéhyde crotonique. Peut être ce dernier dérivait-il de l'éthylène bromé ? peut-être l'hydrate d'acétylène, ou plus exactement les produits de sa condensation, renferment-ils quelques traces d'aldéhyde crotonique ? Peut-être ces produits condensés ont-ils la propriété de s'oxyder, en formant un peu d'acide crotonique ? Je ne veux pas décider entre ces diverses hypothèses ; mais sans contester le moins du monde l'exactitude de l'observation des savants précités, je crois devoir maintenir la distinction entre l'hydrate d'acétylène et l'aldéhyde crotonique ; du moins jusqu'à un examen plus approfondi.

J'ajouterai encore que l'acide sulfurique étendu de 10 à 20 parties d'eau, tel qu'il existe au moment de la distillation de l'hydrate d'acétylène, n'a pas la propriété de changer l'aldéhyde ordinaire en aldéhyde crotonique : il est facile de s'en assurer. On sait d'ailleurs que l'aldéhyde ordinaire se prépare au moyen de l'aldéhydate d'ammoniaque, précisément dans ces conditions.

9. Il y a quelques années, je m'étais demandé, toujours avec le même soupçon, si l'acétylène et l'aldéhyde ne pourraient pas se combiner directement pour former l'aldéhyde crotonique. J'ai donc fait un mélange gazeux, renfermant 3 volumes d'acétylène et 1 volume de vapeur d'aldéhyde très-pur. Au bout de 2 mois de contact, il n'y avait aucun changement.

Une portion du mélange, chauffé vers 450° pendant 5 minutes, n'a pas éprouvé de modification sensible.

J'ai alors porté la température vers le rouge sombre (550° environ) : les 4/5 de l'aldéhyde et les 7/8 de l'acétylène ont disparu lentement ; il s'est formé de la benzine, du styrolène, de l'oxyde de carbone (moitié du volume de l'aldéhyde), de l'hydrogène, de l'éthylène et du formène, c'est-à-dire des produits pyrogénés n'accusant pas une réaction réciproque directe entre l'acétylène et l'aldéhyde.

La présence du gaz chlorhydrique n'a pas non plus déterminé, à froid, l'union de l'aldéhyde et de l'acétylène : le gaz chlorhydrique s'étant uni pour son propre compte et d'une manière indépendante avec l'aldéhyde.

10. L'hydrate d'acétylène, que j'ai étudié, ne paraît pas être une substance unique, mais un mélange de deux corps, dont un

seul posséderait le caractère d'un alcool. Voici, en effet, quelques observations relatives à cette question, qui m'a beaucoup préoccupé.

En 1863, j'ai chauffé l'hydrate d'acétylène (séparé de l'eau par le carbonate de potasse, puis rectifié), avec les acides acétique et benzoïque dans des tubes scellés, à 200°, pendant 10 heures environ. Mais l'hydrate d'acétylène s'est resinifié et polymérisé presque en totalité, dans ces conditions. Cependant j'ai obtenu, avec l'acide benzoïque, quelque trace d'un composé neutre que la potasse ne décomposait pas à froid, et qui possédait une odeur aromatique, rappelant celle de l'éther benzoïque, mais avec une nuance beaucoup plus prononcée, piquante et rappelant la cannelle.

J'ai répété l'expérience à 100°, en chauffant pendant 100 heures, en vase scellé, l'hydrate d'acétylène avec un poids connu d'acide acétique (2 parties d'acide en poids pour 1 partie d'hydrate).

Une portion de l'acide a été neutralisée ; elle répondait à 10 centièmes environ de la dose qui eût été nécessaire pour saturer le poids d'hydrate d'acétylène employé.

Dans un autre essai, commencé à la même date avec le même mélange, les matières ont été abandonnées à elles mêmes, en tube scellé, pendant six ans. Au bout de ce temps, une partie de l'acide avait été neutralisée, soit 9 centièmes de la dose nécessaire pour une saturation totale de l'hydrate : résultat qui concorde suffisamment avec le précédent.

La substance employée paraît donc un mélange d'un alcool véritable, avec une quantité prédominante d'un corps incapable d'éthérifier les acides : soit que ce corps préexistât dans l'hydrate d'acétylène employé, soit qu'il se soit formé peu à peu pendant la conservation de la substance mêlée d'acide acétique.

Je n'ai pas poussé plus loin ces essais, que la difficulté de préparer l'hydrate d'acétylène en dose un peu notable, aussi bien que ses propriétés irritantes et son extrême altérabilité, rendent très-pénibles. Mais je crois devoir rappeler ici avec quelle facilité les corps incomplets, non saturés, changent d'état isomérique et même de fonction chimique, dans les conditions mêmes de leur préparation.

On sait, en effet, comment le glycol déshydraté, dans les expériences de M. Wurtz, fournit de l'aldéhyde, au lieu du corps isomère, l'oxyde d'éthylène ; ce dernier ne se produisant que dans des conditions toutes spéciales.

On sait encore, et les beaux travaux publiés par les chimistes russes nous ont appris, comment l'amylène et les autres carbures fournissent des alcools doués de propriétés et de constitution différentes, suivant la concentration des acides et la température mises en jeu dans l'hydratation des carbures d'hydrogène.

Electrolyse de l'acide pyrotartrique ordinaire; par MM. E. REBOUL et E. BOURGOIN.

I. — L'acide pyrotartrique, retiré de l'acide tartrique, présente une grande stabilité vis-à-vis du courant. Une solution concentrée, presque saturée à froid, ne donne qu'un très-faible dégagement de gaz, même en rapprochant les électrodes à une petite distance et en se servant de compartiments en verre qui communiquent largement entre eux.

Au pôle négatif, on obtient de l'hydrogène ; au pôle positif, de l'oxygène ne contenant que quelques centièmes d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. L'acide se concentre régulièrement dans le compartiment positif, et, du jour au lendemain, il se dépose sur la lame de platine correspondante des petits cristaux d'acide pyrotartrique. Ce corps se comporte donc ici à la manière d'un acide minéral, l'acide sulfurique, par exemple, à cela près qu'une très-petite quantité est détruite par l'oxygène avec formation d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, l'action fondamentale du courant restant prépondérante :

$$C^5H^8O^4 = \underbrace{[C^5H^6O^3 + O]}_{\text{Pôle positif.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Pôle négatif.}}$$

Au pôle positif,

$$[C^5H^6O^3 + O] + H^2O = C^5H^8O^4 + O.$$

II. — Une solution neutre et concentrée de pyrotartrate de potassium s'électrolyse assez facilement. Le compartiment positif ne tarde pas à se remplir de cristaux durs, grenus, à réaction acide. Ces cristaux, qu'il suffit d'égoutter pour les obtenir à l'état de pureté parfaite, ne sont pas constitués par de l'acide pyrotartrique, mais bien par du pyrotartrate acide de potassium, comme le prouvent les déterminations suivantes :

1° 0,303 ont donné : sulfate de potasse..... 0,155
Théorie pour $C^5H^8KO^4$..... 0,155.

2° 1,002 (SH^2O^4) étant saturé par 854 div. d'eau de baryte, 0,143 de matière ont exigé... 35 div. id.

D'où l'on déduit pour l'équivalent :

$$\frac{854 \times 49 \times 0,143}{1,002 \times 35} = 170$$

La théorie indique précisément 170.

Lorsque l'on prolonge l'action du courant, les cristaux disparaissent et le compartiment positif renferme de l'acide pyrotartrique libre.

III. — Nous avons soumis à l'action de quatre éléments de Bunsen, grand modèle, une solution alcaline et concentrée de pyrotartrate de potassium, faite dans les proportions suivantes :

$$4C^5H^6K^2O^4 + KHO.$$

Le dégagement est très-faible au début dans le compartiment positif, sans doute parce que l'acide carbonique est d'abord retenu par l'alcali libre. Voici l'analyse du gaz recueilli :

Gaz.....	165	$CO^2=39$
Après l'action de la potasse.....	126	
» » du pyrogallate.....	59,5	$O=66,5$
» » du chlorure de cuivre.	0,5	$CO=59$ (1).

D'où l'on déduit :

Acide carbonique.....	23,7
Oxyde de carbone.....	35,8
Oxygène.....	10,5

Après deux jours d'action, l'électrode positive s'est recouverte de cristaux de bipyrotartrate de potassium.

Tous ces résultats sont faciles à interpréter, d'après la théorie générale de l'électrolyse des acides organiques établie autrefois par l'un de nous. En effet, dans une solution alcaline, l'action fondamentale du courant, la scission du sel en deux parties, a toujours lieu comme dans les cas précédents ; seulement, au pôle positif, on observe simultanément deux phénomènes distincts :

1° Fixation de l'eau sur les éléments de l'acide anhydre et régénération de l'acide pyrotartrique :

(1) Le gaz, débarrassé d'acide carbonique et d'oxygène, a brûlé avec une flamme bleue. Traité par le brome, il n'a pas donné trace de bromure de propylène ou d'un autre carbure absorbable par le brome.

$$[C^5H^6O^3+O]+H^2O=C^5H^8O^4+O.$$

2° Combustion par l'oxygène d'une petite quantité d'acide, conformément à l'équation suivante, déduite directement de l'analyse gazeuse :

$$[C^5H^6O^3+O]+O^6=2CO^2+3CO+3H^2O.$$

IV. — Nous avons recommencé l'expérience avec des solutions concentrées de plus en plus alcalines, en vue d'obtenir le propylène qui devrait prendre naissance par une oxydation régulière.

$$[C^5H^6O^3+O]=2CO^2+C^3H^6.$$

Il ne s'est dégagé au pôle positif qu'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Voici l'analyse du gaz obtenu en opérant sur une solution faite avec deux molécules de sel pour une molécule de potasse caustique :

Gaz.....	155	$CO^2=11$
Après l'action de la potasse.....	114	
» » du pyrogallate.....	24	$O=90$
» » du chlorure acide.....	1,5	$CO=22,5$

Acide carbonique.....	26,7
Oxyde de carbone.....	14,7
Oxygène.....	58,6

Après trois jours, l'électrode positive s'est recouverte de cristaux de bipyrotartrate de potassium.

En résumé, l'acide pyrotartrique ordinaire est un acide très-stable, qui s'électrolyse à la manière des acides minéraux. Il s'éloigne, sous ce rapport, de l'acide succinique dont la solution concentrée et modérément alcaline se dédouble si facilement en éthylène et en acide carbonique. Il vient se placer à côté des acides phtalique et camphorique, par exemple, qui se comportent exactement de la même manière sous l'influence du courant électrique.

Tandis que l'acide pyrotartrique ordinaire devrait fournir le propylène connu :

$$CH^2=CH\text{-}CH^3,$$

l'acide normal devrait donner le propylène normal ou triméthylène encore inconnu :

$$CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2.$$

L'électrolyse de l'acide pyrotartrique normal et les essais que nous avons tentés pour obtenir le propylène qui lui correspond feront l'objet d'un autre mémoire.

L'acide oxalique déshydraté peut servir à caractériser les alcools polyatomiques. Fonction chimique de l'inosite ; par M. LORIN.

I. — Les recherches que j'ai faites relativement à l'action de l'acide oxalique déshydraté sur le glycol, la glycérine, l'érythrite et la mannite, ont été l'objet de plusieurs notes insérées dans le *Bulletin de la Société chimique*. J'ai donné suite à ces recherches et généralisé les premières indications que m'avaient fournies les alcools précités : les expériences ont porté sur la dulcite, la quercite, et sur un certain nombre de substances sucrées parmi lesquelles l'inosite. Les résultats obtenus se résument, par un mode plus général de préparation de l'acide formique pur et presqu'à son maximum de concentration, par une caractéristique nouvelle des alcools polyatomiques, et par l'extension de la limite d'action de l'acide oxalique déshydraté sur ces divers alcools (1).

II. *Dulcite*. — Pour obtenir la formine, servant de point de départ à la réaction de l'acide oxalique déshydraté, on a ajouté successivement de l'acide oxalique ordinaire à 43 grammes de dulcite. Les acides formiques titraient 23, 37, 46, 48, 56,5, les autres titres étant peu différents de ce dernier, et l'acide carbonique étant absolument pur. On a eu ainsi 740 grammes d'acide à 51,6. Dans une autre expérience, avec un équivalent de dulcite et cinq équivalents d'acide ordinaire, la décomposition s'est faite à 85°. $3^k,780$ d'acide oxalique ont fourni $2^k,232$ d'acide formique à 48,6 et contenant $1^k,085$ d'acide formique vrai. Cette dernière expérience, faite simultanément avec la mannite et dans des conditions absolument identiques, a montré que les réactions sont toujours plus vives avec la mannite qu'avec la dulcite.

On peut faire agir *directement* l'acide oxalique déshydraté sur la dulcite. On a vu s'élever ainsi les titres des acides formiques : 37, 52, 66, 74, 71, 83, 86, 91, 90. Quelques centièmes d'oxyde de carbone apparaissent après les premières additions d'acide

(1) Voir *Bulletin*, t. XXV, 1876. Sources d'oxyde de carbone, p. 389 et 517.

oxalique, surtout si l'expérience n'est pas conduite avec ménagement.

Comme avec la mannite, il est préférable, pour avoir une opération plus facile et plus régulière, de partir de la formine brute de la dulcite. Avec la formine de 61 grammes de cet alcool, et par des additions de 100 grammes d'acide oxalique déshydraté, les acides formiques ont dosé 81, 82, 86, 89, 88, 91, 90, 91, 94, 94, 92, 89, 90, 91, 91, et l'oxyde de carbone s'est élevé de 1 à 10 % du volume gazeux. La distillation de tous ces acides réunis a donné un acide titrant 89 et contenant 785 grammes d'acide formique vrai. Il est resté dans la cornue 0gr25 de produit solide, le dernier acide titrant encore 80 et renfermant une très-petite quantité de formine. Ces conditions indiquent que l'acide formique était d'une grande pureté. Je rappelle que le chauffage au bain-marie du résidu de cette longue opération, a donné des acides formiques de moins en moins riches, avec production de gaz dans lesquels l'acide carbonique a été constamment en diminuant et a fini par n'être plus qu'à l'état de traces dans le gaz oxyde de carbone (1).

III. — Les résultats ont été analogues aux précédents avec la *quercite,* mais cependant moins faciles à obtenir. Avec l'acide oxalique ordinaire, on a eu des acides formiques dosant 2, 3, 14, 20, 34, 47, 59. Avec l'acide oxalique déshydraté et en opérant dans un bain d'eau salée, les titres sont devenus 62, 67, 72, 75, 82, 82, 81, 83, 81, 89, 84, 82, 82, 83, 83; ils correspondent à une plus grande décomposition de l'acide formique; et, en effet, rarement l'acide carbonique s'est trouvé exempt d'oxyde de carbone, la proportion de ce dernier gaz ayant varié, en général, de 10 à 20 % du volume total. Par l'ensemble des réactions de la quercite et des acides oxaliques, il a paru que cet alcool a sa place marquée à la limite des alcools polyatomiques ordinaires. Cette opinion viendrait à l'appui du fait très-important signalé par M. Prunier, que le traitement de la quercite par l'acide iodhydrique donne de la benzine, dont la production indique une relation de cet alcool avec la série aromatique (2).

IV. — Les autres substances sucrées, telles que le sucre et le

(1) *Bulletin*, t. xxv, p. 391.

(2) *Bulletin*, t. xxv, p. 515, Action de l'acide iodhydrique sur la quercite, par M. Prunier.

glucose ordinaires, le sucre de lait, la sorbine, présentent avec l'acide oxalique déshydraté des phénomènes tout différents de ceux qu'ont présentés les alcools polyatomiques. Mélangées avec l'acide, ces substances subissent une action très-marquée, sans production nette, ni de gaz carbonique, ni d'acide formique. La masse se boursoufle, devient noire avec le sucre et la sorbine, moins colorée avec le glucose et le sucre de lait. C'est donc surtout une action destructive que l'acide oxalique déshydraté exerce sur ces corps.

On a fait l'expérience suivante pour déceler la présence du sucre ordinaire dans le sucre de lait: un mélange intime de 4 grammes de sucre de lait, de 2 grammes d'acide oxalique, et de 0gr04 de sucre ordinaire (soit un centième du poids du sucre de lait), le tout mis dans un tube et porté de 15 à 20 minutes dans l'eau chaude, donne une coloration marquée, pendant qu'un tube témoin reste intact.

V. — On sait que l'*inosite* jouit d'une certaine stabilité, et l'on connaît une combinaison de ce corps avec l'acide nitrique, l'inosite hexanitrée. Ces considérations ont conduit à étudier l'action des acides oxaliques sur l'inosite.

L'acide oxalique ordinaire, réagissant sur les quelques grammes d'inosite dont on pouvait disposer, a donné, au bain d'eau salée, un dégagement constant d'acide carbonique et des acides formiques dosant 2, 5, 9, 13, 16, 26, 40, 50, 53. Par l'addition faite ensuite de l'acide oxalique déshydraté, on a eu une série d'acides formiques dont la richesse n'a pas dépassé 75, avec production d'acide carbonique, constamment mélangé d'oxyde de carbone, tandis que l'acide oxalique déshydraté, seul, servant en quelque sorte de témoin, n'a rien fourni. Les dosages d'acide formique ont été faits avec l'eau de baryte; et, après plusieurs mois qu'avaient duré ces nombreuses réactions, le produit résultant, quoiqu'un peu coloré, avait résisté et donnait encore facilement, avec l'acide oxalique, les phénomènes ordinaires. Ces faits imposent cette conclusion : l'*inosite est un alcool polyatomique, que l'on peut rapprocher de la quercite.*

Ce travail a été fait au Laboratoire des Hautes-Études de l'École centrale.

Analyses des vins français; par **M. E. HOUDART**.

Les déterminations les plus importantes dans l'analyse du vin sont certainement le dosage de l'alcool et celui de l'eau et de l'extrait sec.

La première ne présente pas de difficulté, et peut être faite à 1 dixième de degré centésimal avec de bons alcoomètres et, dans la plupart des cas, avec l'ébullioscope de M. Malligand.

Il n'en est pas de même du dosage de l'extrait sec, l'un des éléments les plus essentiels pour contrôler si un vin a été ou non additionné d'eau.

Je ne parlerai pas de la méthode des extraits secs pris dans le vide, si bien étudiée par M. Magnier de la Source et par M. Gautier dans son ouvrage sur la *Sophistication des vins*, méthode qui donne les résultats incontestablement les plus certains, mais qui me paraît dans la pratique journalière demander un temps un peu long. Plus de 500 dosages d'extraits secs m'ont conduit à admettre que 4 heures de dessiccation, après disparition complète de 25 centimètres cubes de vin, dans des capsules de platine à fond plat, donnent des extraits exempts d'eau, sans qu'on s'expose dans ces conditions à une perte notable de glycérine et d'éther peu volatils.

On ne saurait dépasser ce temps de dessiccation sans s'exposer à diminuer indéfiniment le poids des extraits, comme le montrent les nombres suivants :

VIN DE NARBONNE		POIDS DE L'EXTRAIT.			
Pris 10cc cubes.		Après 4 1/2	Après 24 h.	Après 48 h.	Après 96 h.
Étuve de Gay-Lussac fermée.	Capsules porcelaine.	26,0	16,4	15,1	14,0
	Id. platine....	19,9	15,6	14,3	13,6
Étuve de Gay-Lussac aérée..	Capsules porcelaine.	18,1	14,7	13,9	12,8
	Id. platine....	17,3	13,8	13,1	12,5

Puis non-seulement le temps, mais le mode de dessiccation et la nature elle-même des vases influent sur le poids du résidu sec laissé par les vins. Ce dernier point est encore mis en évidence par les déterminations suivantes :

Même vin desséché pendant le même temps au bain-marie, dans des capsules de même capacité :

	PROVENANCE, AGE, QUALITÉ.		ALCOOL.	EXTRAIT SEC.	INCINÉRATION.	DENSITÉ.	COLLAGES 1	2	3	4	PERTE d'extrait par collage.	PERTE d'alcool par collage.	PERTE de coloration par l'ensemble des collages.	REMARQUES PARTICULIÈRES.
BORDELAIS	Château Yquem	1871	13,3	140,70										Sac. 102, »
	id.	1865	15,0	81,84										Sac. 37, »
	Barsac	1876	8,»	150,88										Sac. 100, »
	Château Dubrassier	1874	10,9	23,64		996,»								Lie. 62,50
	Côtes Bassens	1870	10,9	22,21	0,209	995,5								
	Sainte Eulalie	1874	10,5	19,96		995,»								Lie. 34,44
	Montferrant	1875	10,2	20,34										
	id.	1876	10,6	23,64										
	Entre deux Mers	1874	9,2	16,80										
Bourgogne et Chablis	Chambertin	1868	13,5	21,24		998,»								
	Richebourg	»	12,5	24,64		993,»								
	Beaujolais	1874	10,5	20,73	0,217	995,»								
	Fleury	1870	10,»	19,63	0,211	994,»								
	Pt Bourgogne (Coulange)	1875	7,8	13,02		996,»								
	Cher	1875	9,3	18,74	0,172	996,»								
	Vouvray	1874	9,7	133,80										Sac. 105
	Chablis	1872	9,8	14,56										
MIDI (Languedoc, Roussillon, Agt parill.)	Beaufort (Tipa beaux du Midi)	1874	11,9	23,48		994,»	23,18				0,40	0,1	20 °/o	Vine.
	id.	1875	10,5	24,72										
	id.	1876	12,6	28,41		996,»								
	Lézignan	1875	10,8	21,08										
	id.	1876	12,»	27,20										
	Pt Narbonne	1876	7,9	22,64		1000,»								
	Roussillon	1875	15,»	25,51		992,»	24,35				0,36		20 °/o	id.
	id.	1876	14,7	27,28		994,»								id.
	Villeprac (Hérault)	1876	12,8	23,20		994,5				21,63	0,40		50 °/o	id.
	Loupian (non viné)	1876	10,»	19,12		995,5								
	Même vin (viné)	1876	15,»	17,08		998,5								id.
	Vin de coupage		11,1	21,08		994,5	20,78	20,45	20,26	20,08	0,23	0,1	48 °/o	
	id. vieux		10,2	16,88		594,»	15,85				0,16	0,1	22 °/o	

	Poids de l'extrait.
Capsule épaisse de porcelaine.....	19,60
— mince —	18,72
— de platine..... ..,.....	18,08
— avec 2 grammes de ponce granulée..	17,82
— avec silice calcinée.....	16,74
— avec 2 grammes spirales de platine..	18,21

On voit qu'on ne saurait, si l'on ne se place toujours dans des conditions identiques, rien conclure d'un excès ou d'un manque de 2 à 3 grammes d'extrait et plus par litre.

Les récoltes plus ou moins bien réussies, la nature et l'âge des cépages, l'âge du vin, le plâtrage, le vinage, les collages et les mutages modifient très-sensiblement les poids des extraits secs. Je donne ici l'analyse de quelques vins de nature authentiques des meilleurs crus français, et souvent pour le même vin d'années successives.

Société chimique de St-Pétersbourg. — Séance du 10/22 février. — Correspondance russe; par Mlle J. LERMONTOFF.

M. Boutlerow communique de la part de M. Krestownikoff quelques faits pour servir à l'histoire de l'acide isosuccinique.

L'action de l'éther β-chloropropionique sur le cyanure de potassium ne donne pas naissance à l'acide isosuccinique, mais on obtient, comme produits principaux, l'acide lactique et une petite quantité d'un autre acide bien cristallisé, ayant la formule de l'acide acrylique et dont le point de fusion est à 180-182°. L'auteur présume que cet acide est un polymère de l'acide acrylique et lui donne le nom d'*acide para-acrylique*. Il se propose de l'obtenir directement au moyen de l'acide acrylique, sous l'influence de divers agents polymérisants.

L'éther de l'acide isosuccinique, préparé par l'action de C^2H^5I sur le sel d'argent de l'acide isosuccinique, est un liquide incolore, doué d'une faible odeur éthérée agréable; il est insoluble dans l'eau et sa densité est plus grande que celle de l'eau; son point d'ébullition est situé à 196,5°. Chauffé dans un tube scellé à une température de 350° et plus haut, il n'éprouve aucune décomposition. En comparant la formule rationelle de cet éther $CH^3—CH\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases}$ avec celle de l'éther isopyrotartrique,

$C^2H^5—CH\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases}$, qui se décompose à une température de 280°, on remarque quelle grande influence la substitution d'un atome d'hydrogène dans le radical acide par un groupe méthylique exerce sur la stabilité de la molécule.

M. Boutlerow fait connaître, au nom de M. Karetnikoff, l'action du bromure d'éthylène et du bromure de propylène sur l'oxalate d'argent. Les éthers des alcools biatomiques ne se forment pas dans ce cas, mais la réaction a lieu selon l'équation :

$$C^2O^4Ag^2+C^2H^4Br^2=C^2H^4+2CO^2+2AgBr.$$
$$C^2O^4Ag^2+C^3H^6Br^2=C^3H^6+2CO^2+2AgBr.$$

M. Letniy annonce que le goudron obtenu par la distillation du bois et les résidus de distillation de pétrole, dans la fabrication du gaz d'éclairage, contiennent les mêmes substances que le goudron de houille, c'est-à-dire des hydrocarbures aromatiques, des phénols, de l'anthracène, du phénanthrène et de la naphtaline.

On obtient les mêmes produits en faisant passer les vapeurs de pétrole à travers un tube chauffé au rouge et rempli de charbon.

M. Latschinoff propose d'établir une nouvelle série de corps homologues dont les termes successifs différeraient entre eux par C^5H^8 au lieu de CH^2. Le camphre et les terpènes appartenant à cette série, il propose de donner à celle-ci la dénomination de série *ter*-homologue ou *campho*-homologue.

L'auteur fait ensuite remarquer la relation qui existe entre la cholestérine et les acides de la bile; les acides cholalique, hyocholalique et chénocholalique. Il propose pour l'acide cholalique la formule $2(C^{28}H^{40}O^5)+H^2O$, qui a déjà été donnée antérieurement par Mulder; l'acide hyocholalique conserve sa formule primitive $C^{25}H^{40}O^4$; l'acide chénocholalique est exprimé par la formule $2(C^{25}H^{40}O^2)—H^2O$. La cholestérine, d'après M. Latschinoff a pour formule $C^{25}H^{42}O$ (voir la Correspondance du mois de décembre).

M. Boutlerow annonce que M. Winogradoff a obtenu, p l'action du zinc-méthyle sur le bromure d'acétyle monobrom comme produit principal, un alcool secondaire l'*isopropylméthyl carbinol* $\begin{matrix}(CH^3)^2CH\\CH^3\end{matrix}>CH.HO$. Les propriétés de cette substance ainsi que ses produits d'oxydation, montrent son identité avec la

méthylisopropylcarbinol, obtenu par M. Wischnegradsky (séance de décembre 1876).

M. Kowalewsky entretient la société des résultats de ses recherches sur l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre.

L'auteur remarque que l'électrolyse est toujours accompagnée d'une répartition de liquides aux deux électrodes. L'étude de ces liquides a montré que celui qui se sépare au pôle négatif est de l'eau pure, tandis que celui qui se sépare au pôle positif est une solution concentrée de sulfate de cuivre.

M. Menchoutkine fait connaître, au nom de MM. Cech et Schwebel, un nouveau mode de formation de l'isocyanate de phényle.

Le dichloracétate d'aniline se décompose par l'action d'une solution concentrée de soude en aniline et en acide acétique bichloré. Une solution faible de soude n'agit pas à froid sur le dichloracétate d'aniline, mais à une température plus élevée, la formation d'isocyanate de phényle a lieu selon l'équation suivante :

$$CHCl^2.COOH + C^6H^5.H^2Az = C^6H^5CAz + CH^2O^2 + 2ClH.$$

M. Menchoutkine fait une communication, au nom de M. S. Kern sur le dosage du chrome dans les minerais chromés.

Le procédé de dosage proposé par l'auteur est basé sur l'insolubilité de l'oxyde de chrome anhydre dans l'acide chlorhydrique concentré ; 0,5 grammes du minerai bien pulvérisé et bien lavé, sont fondus avec du sulfate acide de potassium ; la masse fondue et réduite en poudre est ensuite dissoute dans l'acide nitrique, auquel on ajoute une petite quantité de chlorate de potassium. Le fer et le chrome contenus dans la solution sont ensuite précipités par le sulfure d'ammonium.

Le précipité, consistant en sulfure de fer et en oxyde de chrome hydraté, après avoir été séché et fortement calciné, est traité par de l'acide chlorhydrique concentré. Le fer passe en solution, tandis que l'oxyde de chrome reste comme précipité.

Ce nouveau mode de dosage, surtout applicable pour des minerais riches en chrome, a trouvé une grande application dans l'industrie, grâce à la simplicité des manipulations qu'elle exige.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le bore; par M. HAMPE (1).

Les cristaux obtenus par MM. Woehler et Deville, en fondant l'acide borique ou le bore amorphe avec de l'aluminium, sont considérés généralement comme du bore cristallisé. Ces savants ont décrit deux variétés de bore cristallisé, l'une noire, l'autre jaune. Ils avaient bien reconnu la présence de quantités variables d'aluminium dans les deux variétés et de carbone dans la seconde, mais ils attribuaient leur présence à un mélange accidentel et non à une combinaison. Pour le carbone, notamment, ils admettaient que cet élément se trouve dans le bore jaune sous la forme de diamant, en raison de la faible coloration de ce bore, tandis que le bore noir est exempt de carbone ou en renferme beaucoup moins. L'auteur est arrivé, par des expériences réitérées, à conclure qu'aucune des deux variétés de bore cristallisé n'est du bore pur, mais qu'elles constituent des combinaisons à composition constante de bore et d'aluminium ; de bore, d'aluminium et de carbone.

Cristaux noirs. — Ces cristaux se forment, surtout en l'absence de charbon, par l'action de l'aluminium sur l'acide borique. L'auteur emploie pour les produire des creusets réfractaires anglais, formés par une pâte de kaolin et chargés de 100 à 200 grammes d'aluminium et de 200 à 400 grammes d'acide borique fondu. La température de fusion du fer suffit; on la maintient pendant 3 heures, puis on laisse refroidir le plus longtemps possible. L'opération terminée, on trouve le contenu du creuset recouvert d'une couche de borate d'aluminium très-riche en alumine, qui enveloppe en outre le régule métallique. Cette couche supérieure forme voûte, et la surface métallique est recouverte de beaux cristaux noirs; ces cristaux parsèment du reste toute la masse, et on les isole facilement de l'aluminium par l'action de la potasse, puis de l'acide chlorhydrique. Ils sont accompagnés de lamelles cuivrées de borure d'aluminium $AlBo^2$. Le rendement des cristaux noirs

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIII, p. 75 à 102.

est très-faible : avec 100 grammes d'aluminium, on n'en obtient que 2 ou 3 grammes, dont la moitié seulement de cristaux isolés, le reste étant empâté d'alumine.

Dans l'espoir d'obtenir un meilleur rendement, l'auteur a tenté d'obtenir ces cristaux par l'intermédiaire du fluorure de bore. Une première expérience eut lieu en fondant 1 partie d'aluminium avec 5 parties d'un mélange de 7 molécules d'anhydride borique et de 1 molécule de cryolithe. Dans une autre expérience, on a dirigé un courant de fluorure de bore à travers un tube de porcelaine contenant de l'aluminium dans des nacelles de porcelaine. Dans ces deux cas, l'auteur a obtenu en effet les cristaux noirs cherchés, mais avec un rendement encore inférieur au précédent.

Les cristaux noirs n'appartiennent pas au système quadratique, comme le pensèrent MM. Woehler et Deville, mais au système clinorhombique. Leur étude a été faite par M de Groddeck. Faces observées : $b\,^1/_2$, $d\,^1/_2$, p, h^1, h^x et une facette inclinée sur l'angle α (1). Ces cristaux sont très-brillants ; ils ne brûlent pas dans l'oxygène à la température à laquelle brûle le diamant. Dureté = 9 à 10. Densité = 2,5345. La potasse, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne les attaquent pas sensiblement, mais l'acide nitrique concentré les dissout lentement à chaud. Le nitre fondu est sans action, mais la potasse fondue et le chromate de plomb les oxydent avec incandescence.

L'analyse de ces cristaux, dont l'auteur décrit les détails, a conduit à la formule $AlBo^{12}$.

L'absence du carbone a été constatée par des expériences spéciales.

La présence, dans quelques échantillons, de traces de fer (0,09 à 0,16) et de cuivre (0,04 à 0,07) est sans influence sur l'aspect de ces cristaux (2).

Cristaux jaunes. — On les obtient, mélangés de quelques cristaux noirs, lorsqu'on opère la réduction de l'anhydride borique par l'aluminium dans un creuset de charbon, à la température de fusion du métal.

(1) Les angles ne sont pas donnés. (*Rédaction.*)

(2) Ces métaux proviennent de l'aluminium. L'analyse de deux échantillons de ce métal y a accusé : Si = 1,0 – 0,4 ; Pb = 0,2 ; Cu = 0,1 – 0,4 ; Fe = 1,3 — 1,4.

En opérant en grand, avec 274 grammes d'aluminium, l'auteur a obtenu $5^{gr},5$ de cristaux jaunes isolés et 7 grammes de cristaux imprégnés de gangue, ainsi que $0^{gr},5$ de cristaux noirs. Les cristaux jaunes étaient des octaèdres quadratiques, dont les arêtes mesuraient jusqu'à 4 millimètres. La forme est celle décrite par Q. Sella. Leur analyse a conduit à la formule $C^2Al^3Bo^{48}$ (chiffres extrêmes pour le carbone : 3,67 et 3,89 ; pour l'aluminium = 12,94 et 13,45 ; théorie : 3,783 et 13,002). On peut écrire cette formule $C^2Bo^{12}+3AlBo^{12}$ ou bien $Al.AlBo^{24}+AlC^2Bo^{24}$ (1).

Chaleur spécifique du bore. — Les déterminations de la chaleur spécifique du bore, faites avec les cristaux précédents, ont forcément dû conduire à des chiffres erronés, ainsi que celles effectuées avec les cristaux de bore graphitoïde, pour lequel M. Regnault avait trouvé le nombre 0,2352, et que MM. Woehler et Deville ont reconnu être un borure d'aluminium $AlBo^2$, (55,46 % Al et 44,54 % Bo). La seule détermination que l'on puisse invoquer est celle de M. H. Kopp, faite sur le *bore amorphe*, pour lequel il a trouvé le nombre 0,254. Multiplié par le poids atomique du bore qui, d'après les combinaisons gazeuses de cet élément, est égal à 11, conduit au nombre 2,798 qui est à peu près la moitié du produit que donne le poids atomique des autres éléments. L'auteur se propose de rechercher si le bore amorphe représente réellement du bore pur.

Sur la préparation du fluosilicate d'ammonium ;
par **M. Fr. STOLBA** (2).

On fait digérer l'acide fluosilicique du commerce avec du fil de fer, puis l'on évapore la solution jusqu'à ce qu'elle dépose des cristaux par le refroidissement. La solution bouillante est alors additionnée de $^1/_5$ environ de son poids d'une solution saturée et bouillante de sel ammoniac. On laisse refroidir, on recueille les cristaux déposés, on les lave avec un peu d'eau froide et on les soumet à une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante.

(1) Il paraît difficile d'admettre les formules proposées comme celles de composés définis. Il n'a pas été suffisamment démontré que ces produits ont une composition constante. MM. Woehler et Deville ont affirmé le contraire. (*Rédaction.*)

(2) *Archiv der Pharmacie* (3), t. IX, p. 166.

Le fluosilicate d'ammonium se dissout dans 1 p. 8 d'eau bouillante et dans 5 p. 4 d'eau froide.

Sur quelques sels doubles formés par le sulfate de calcium; par M. FASSBENDER (1).

Sulfate calcico-potassique $SO^4Ca.SO^4K^2+H^2O$. — L'auteur a obtenu ce sel, déjà décrit par H. Rose et par M. H. Struve (t. XII, p. 348), par dissolution de SO^4K^2 dans une solution saturée de SO^4Ca. Le sel double se sépare presque aussitôt en aiguilles soyeuses. Il se produit aussi par le mélange des solutions des deux sulfates.

Sulfate calcico-ammonique $SO^4Ca.SO^4(AzH^4)^2+H^2O$. — Il se dépose lorsqu'on concentre, à 500 ou 600cc, une solution de 285 grammes de sulfate ammonique dans 800cc d'eau, saturée de sulfate calcique et filtrée à la température de 40 à 50°. On en obtient une nouvelle quantité par l'addition de gypse. Ce sel paraît être isomorphe avec le précédent et cristallise en prismes orthorhombiques.

Sulfates de calcium et de potassium et chlorure de potassium $SO^4Ca.SO^4K^2.2KCl+H^2O$. — Le sulfate de calcium se dissout à + 8° dans 162 parties d'une solution saturée de chlorure de calcium. Si l'on ajoute du sulfate de potassium à cette solution, il se sépare un sel cristallisé offrant la composition ci-dessus, et qui se forme en plus grande quantité si l'on ajoute un léger excès de SO^2K^2 à une solution saturée à 16° de SO^4Ca et de KCl, chauffant à 30° et filtrant; le sel se dépose après quelques jours.

Le sulfate calcique se dissout dans le sel ammoniac dans le rapport de 1 à 92 à 15°. L'addition de sulfate de potassium à la solution en sépare du gypse et non un sel double.

Le sulfate calcique se dissout assez abondamment dans une solution de nitre. 1 partie SO^4Ca se dissout dans 82 parties d'une solution saturée de AzO^3K, à 15°,5 et dans 69 parties à 20°. Cette solution, saturée de SO^4K^2, à une douce chaleur, laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux de sulfate calcico-potassique $SO^4Ca.SO^4K^2+H^2O$.

Le gypse est tout à fait insoluble dans une solution de sulfate de magnésium. L'addition de ce dernier sel à une solution de sulfate calcique en précipite ce dernier, mais sous une forme

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1358.

cristalline qui ne lui est pas habituelle. Il entraîne dans sa précipitation environ 15 % SO^4Mg+7H^2O.

Sur les silicotungstates de césium et de rubidium; par M. R. GODEFFROY (1).

L'acide silicoduodécitungstique $SiTu^{12}O^{42}H^8+29$ ou $+22H^2O$, décrit par M. Marignac (2), forme des sels très-solubles, sauf le sel mercureux, et cristallisant, la plupart, avec facilité. L'auteur a étudié les silicotugstates de césium et de rubidium et les a trouvés peu solubles dans l'eau froide.

Silicotungstate de césium $SiTu^{12}O^{42}Cs^8$ (à 100°). — Il se dépose sous la forme d'un précipité cristallin blanc, par l'addition d'une solution d'acide silicotungstique à une solution de chlorure de césium. Pour son analyse, on a fait bouillir ce sel avec du nitrate mercureux, on a séparé le silicotungstate mercureux insoluble et l'on a dosé le césium dans la liqueur filtrée, sous la forme de chloroplatinate.

Le silicotungstate de césium exige 20000 parties d'eau à 20° pour se dissoudre et 192 à 200 parties d'eau bouillante. Il est tout à fait insoluble dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique étendu, un peu soluble dans l'ammoniaque.

Silicotungstate de rubidium $SiTu^{12}O^{42}RL^8$. — Il s'obtient comme celui de césium, mais il est beaucoup plus soluble. Il se dissout à 20° dans 145 à 150 parties d'eau et à 100° dans 19 à 20 parties.

Aucun de ces sels n'a été obtenu en cristaux mesurables.

L'acide silicoduodécitungstique forme avec les *alcaloïdes* des sels très-peu solubles. Cette réaction est si sensible, qu'on obtient encore un trouble par l'addition de cet acide à une solution ne renfermant que $\frac{1}{15000}$ de chlorhydrate d'atropine, $\frac{1}{50000}$ de chlorhydrate de quinine, $\frac{1}{200000}$ de chlorhydrate de cinchonine.

Solubilité des sels de césium et de rubidium. — L'auteur compare la solubilité de ces sels à celle des autres sels alcalins et remarque que les sels simples de césium et de rubidium sont notablement plus solubles que ceux des autres métaux alcalins; que leurs sels doubles sont, au contraire, moins solubles. C'est

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1363 et 1793.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1863, p. 83 et nouv. série, t. II, p. 182.

ce qui résulte des tableaux suivants, que nous croyons utile de reproduire en partie et qui indiquent la quantité de sels dissous dans 100 parties d'eau :

	à 0°.	à 7°.
Chlorure de césium.....	très-soluble.	
— de rubidium.....	—	82,89
— de potassium.....	28,5	—
— de sodium.....	35,52	—
— de lithium.....	63,7	—

	à 0°.	à 5°.
Bromure de rubidium.....	—	98,0
— de potassium.....	53,48	—
— de sodium.....	77,5	—
— de lithium.....	143,0	—

		à 6°9.
Iodure de rubidium.....	—	137,5
— de potassium.....	127,9	
— de sodium.....	158,7	
— de lithium.....	151,0	

		à 3°2.	à 10°.
Azotate de césium.....	—	10,58	—
— de rubidium.....	20,1	—	435,0
— de potassium.....	13,0	—	21,1
— de sodium.....	72,9	—	80,8
— de lithium.....	48,3	—	.
— d'ammonium.....	—	—	185,2

		à 4°7.	à 19°.
Chlorate de rubidium.....	—	2,8	5,1
— de potassium.....	3,33	—	—
— de sodium.....	81,9	—	—

	à — 2°.	à 0°.	à 10°.
Sulfate de césium.....	158,7	—	—
— de rubidium.....	—	—	42,4
— de potassium.....	—	8,36	9,7

		à 25°.	à 100°.
Bitartrate de césium.....	—	9,71	98,0
— de rubidium.....	—	1,19	11,9
— de potassium.....	—	1,12	1,12
Chloroplatinate Cs.....	—	0,024	0,377
— Rb.....	—	0,184	0,634
— K..	—	0,74	1,16

	à 17°.
Alun de césium.....	0,62
— de rubidium.....	2,27
— de potassium.....	13,5

	à 20°.	à 100°.
Silicotungstate Cs	0,005	0,52
— Rb.....	0,69	5,06
— K.....	très-soluble.	
Fluoborate Cs.....	0,92	0,04
— Rb.....	0,55	1,0
— K.....	1,43	—

Sur les propriétés physiques et chimiques du ruthénium; par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. DEBRAY (1).

Le ruthénium fournit, comme l'osmium, un oxyde volatil, l'acide perruthénique RuO^4, bien distinct de l'acide osmique OsO^4. Il ne se produit pas par l'oxydation du ruthénium à l'air mais seulement par sa fusion avec la potasse et le nitre, après élimination de l'osmium. On reprend par l'eau, on sature la solution jaune orangé de perruthénate de potassium par du chlore et l'on distille au bain-marie dans un courant de ce gaz. L'oxyde perruthénique distille et se condense en globules ou en cristaux d'un jaune d'or. Le ruthénium obtenu par réduction de ce peroxyde est tout à fait pur, car il ne peut contenir aucun autre métal du platine.

Ruthénium cristallisé. — La solution potassique d'acide perruthénique donne de l'oxyde de ruthénium lorsqu'on la réduit par l'alcool. Cet oxyde est ensuite réduit à l'état métallique par le gaz d'éclairage. On le chauffe à cet effet sur un fourneau à gaz, dans une capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir, dont la douille est reliée par un tube de caoutchouc à un robinet à gaz. Le métal est ensuite allié avec 5 ou 6 fois son poids d'é-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 926. — Les auteurs indiquent en commençant que la densité qu'ils ont observée pour le platine et l'iridium dans leurs récents travaux, confirment la grande pureté de ces métaux. Platine =21,451; Iridium =22,380. La grande densité de l'iridium ne saurait être attribuée à l'osmium dont la séparation est facilement complète. La densité de l'osmium cristallisé est égale à 22,447.

tain pur, dans un creuset de charbon de cornue purifié par le chlore.

Le lingot métallique, repris par l'acide chlorhydrique, laisse un alliage à équivalents égaux de ruthénium et d'étain, cristallisé en cubes portant les faces du dodécaèdre rhomboïdal (angles de 90 et de 135°) On chauffe cet alliage dans une nacelle de charbon pur, dans un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à ce que le poids reste constant. Tout l'étain est entraîné à l'état de chlorure stanneux et le ruthénium reste sous forme cristalline.

La densité du ruthénium a été trouvée égale à 12,261, elle a été prise avec toutes les précautions nécessitées par l'état pulvérulent du métal.

Nouvel acide du ruthénium. — Lorsqu'on traite par le chlore la solution jaune de perruthénate de potassium, il arrive un moment où la liqueur devient vert foncé et se remplit de petits cristaux noirs. Séparés de leurs eaux-mères, lavés rapidement et séchés sur une plaque de porcelaine dégourdie, dans le vide sur la potasse, ces cristaux présentent des faces brillantes, disposées en trémies. Ce sont des octaèdres orthorhombiques, dérivant d'un prisme de 117° et isomorphes avec le permanganate de potassium. La solution de ce sel est noir-verdâtre foncé; elle se décompose rapidement en oxyde de ruthénium, qui se dépose, et en ruthéniate orangé de potassium.

L'oxyde perruthénique ne se combine pas aux bases. La potasse le décompose en dégageant de l'oxygène et en donnant le sel vert foncé ci-dessus. Celui-ci a, pour composition $Ru^2O^8K^2$ ou RuO^4K, formule semblable à celle du permanganate. La quantité d'oxygène peut facilement être déterminée par l'action de l'hydrogène à chaud ; le ruthénium est réduit à l'état métallique quant à la potasse on la transforme en carbonate, en faisant succéder au courant de gaz carbonique au courant d'hydrogène. Le poids de l'eau formée et le poids du résidu (ruthénium plus carbonate de potassium, faciles à séparer) suffisent pour conduir à la composition du sel.

Ce sel est facilement converti en oxyde perruthénique par l'action du chlore, qui lui enlève simplement le potassium.

Les auteurs adoptent la nomenclature suivante pour les oxydes du ruthénium.

Acide ruthénieux RuO^3, qui donne avec la potasse une solution jaune orange.

Acide heptaruthénique (ou *anhydride*) Ru^2O^7, donnant le sel vert foncé.

Acide (ou *oxyde*) *perruthénique* RuO^4, qui ne se combine pas à la potasse, qui est volatil et qui se décompose avec explosion à 108°; il possède déjà une tension de vapeur considérable au-dessous de 100°.

Analyse du ruthénium et de ses alliages. — Les auteurs ont soumis leur ruthénium à l'analyse, quoique sa pureté fut garantie par le mode de préparation. La méthode suivie est la même pour l'analyse des alliages.

On attaque 0gr500 de ruthénium dans un creuset d'or par un mélange de 5 grammes de potasse et de 2 grammes de nitre pur. La masse fondue est reprise par l'eau, le creuset est lavé à l'hypochlorite de soude pur et toutes les liqueurs sont introduites dans un appareil distillatoire composé d'un ballon bouché à l'émeri et portant deux tubes soudés, l'un pour amener le chlore, l'autre pour l'issue des vapeurs, qui sont dirigées dans un autre ballon contenant de la potasse en solution.

On sature la solution orangée par du chlore, puis on la porte à 80° en continuant à faire passer lentement le chlore. L'oxyde perruthénique distille et est retenu par la potasse; pour plus de sûreté, le récipient porte un tube abducteur qui plonge dans de l'alcool. Le ruthénium n'est pas enlevé en totalité dans une seule opération : il faut, après refroidissement ajouter à la solution restant dans le premier ballon quelques morceaux de potasse et recommencer l'action du chlore et la distillation.

Pour retirer le ruthénium des solutions alcalines où il s'est condensé, on traite ces solutions par l'alcool. Il se précipite de l'oxyde de ruthénium qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave à l'eau, puis avec une solution étendue de sel ammoniac et finalement avec de l'eau pure. On calcine ensuite cet oxyde avec son filtre vers 500°, dans un courant de gaz d'éclairage, comme on l'a vu plus haut; on porte dans un mouffle pour brûler le charbon du filtre, puis on réduit de nouveau l'oxyde ruthénium formé et qui n'est pas volatil. On pèse enfin le ruthénium métallique, après l'avoir lavé à l'eau et même après l'avoir fait digérer avec de l'acide fluorhydrique, pour éliminer la silice empruntée aux vases et aux cendres du filtre.

Sur la composition de quelques phosphites; par M. A. WURTZ (1).

Les analyses des hypophosphites et des phosphites, effectuées autrefois par M. Wurtz, ont montré que ces acides renferment, comme on disait alors 2 équiv. et 1 équiv. d'eau de constitution incapable d'être remplacée par une quantité équivalente de base.

L'auteur avait interprété ce fait en admettant que ces acides renferment non-seulement du phosphore et de l'oxygène, mais aussi de l'hydrogène uni au phosphore. Cette idée était exprimée par les formules suivantes, écrites en équivalents (2).

PO^5+3HO	Acide phosphorique
$P(HO^4)+2HO$	Acide phosphoreux
PH^2O^3+HO	Acide hypophosphoreux.

Plus tard, ses recherches sur l'acide lactique ont mis en relief la différence entre l'hydrogène basique et l'hydrogène alcoolique et conduit l'auteur à comparer l'acide phosphoreux à l'acide lactique. L'acide phosphoreux envisagé ainsi renferme un hydroxyle alcoolique; cette manière de voir a été appuyée expérimentalement par les recherches de M. Menchoutkine (*Bull.*, 1864, t. II, p. 122, 241.)

La première hypothèse de l'auteur a été rajeunie par M. Michaelis et quelques autres qui envisagent l'acide phosphoreux comme renfermant du phosphore quintivalent uni à 1 atome d'hydrogène, 1 atome d'oxygène et 2 hydroxyles. La seconde hypothèse suppose le phosphore trivalent comme dans le trichlorure, d'où dérive l'acide phosphoreux.

Les formules suivantes expriment ces deux manières de voir :

M. Rammelsberg avait révoqué en doute, en 1867 (3), la formule du phosphite de baryum, en lui assignant la composition $P^2O^7B^2aH^4$ c'est ce qui avait alors engagé l'auteur à répéter les analyses

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 937.
(2) *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. XVI, p. 206.
(3) *Bulletin*, t. VIII, p. 27.

des phosphites de calcium et de baryum ; ce sont les résultats de ces analyses dont il avait différé la publication, qu'il fait connaître aujourd'hui, M. Rammelsberg étant revenu sur ce sujet pour infirmer ses propres assertions et pour assigner à tous les phosphites la formule générale établie par M. Wurtz (1).

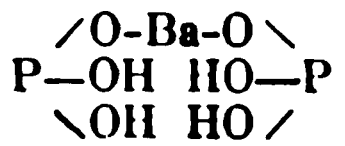
Phosphite de calcium. — Il a été obtenu en neutralisant l'acide phosphoreux par l'ammoniaque et précipitant la solution par le chlorure de calcium. Les premières portions du précipité, pouvant renfermer du phosphate ont été mises de côté. L'analyse de ce sel a conduit à la formule PHO^3Ca''.

Posphite neutre de baryum.—Poudre blanche, obtenue comme le sel précédent et renfermant PHO^3Ba''.

Phosphite acide de baryum. — On l'obtient en neutralisant l'acide phosphoreux par du carbonate de baryum ou en traitant le phosphite neutre par une quantité d'acide phosphoreux insuffisante pour le dissoudre complétement, puis en évaporant la solution dans le vide sec. Il forme des grains durs et des aiguilles flexibles et enchevêtrées. Sa composition est $P^2H^4O^6Ba'' + 2H^2O$, ainsi que l'avait déjà établi autrefois l'auteur.

Ce sel perd son eau de cristallisation par dessiccation dans le vide, entre 100 et 110°.

Le baryum y sature 1 atome d'hydrogène dans *deux* molécules d'acide phosphoreux :



Production du carbonate de soude par l'action du chlorure de sodium en dissolution sur les carbonates de chaux et de magnésie, en présence des matières organiques ; par **M. P. PICHARD** (2).

L'analyse des eaux de la province d'Oran montre qu'elles sont fortement chargées de chlorure de sodium (0gr,2 à 20 grammes par litre), elles renferment en outre des proportions notables de sulfate de calcium, de magnésium et de sodium ; des chlorures et des carbonates de calcium et de magnésium, un peu de si-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1577.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1104.

lice, plus ou moins de carbonate de sodium et quelquefois des traces de nitrates : elles sont toujours alcalines.

Le carbonate de sodium existant dans ces eaux paraît s'y être formé par la réaction du chlorure de sodium sur les carbonates de calcium et de magnésium, au contact des matières organiques. Cette réaction s'accomplit, en effet, quand on laisse en présence, dans l'obscurité, du sel marin, des feuilles vertes, de l'eau chargée d'acide carbonique et un grand excès de calcaire. Elle ne se produit pas en l'absence de matières organiques. La présence du sulfate calcique paraît plus nuisible qu'utile. La réaction est accompagnée de la production d'ammoniaque.

Préparation du zinc pur pour les usages analytiques; par M. M.-D. BOHANNON (1).

Le zinc est le meilleur agent pour ramener les sels ferriques à l'état de sel ferreux dans le but de doser le fer à l'aide du permanganate. Mais il faut pour cela que le zinc soit tout à fait exempt de fer et de carbone. L'auteur y arrive en réduisant par le sodium le chlorure de zinc privé de fer.

On dissout le zinc du commerce dans l'acide chlorhydrique, on précipite la solution par l'hydrogène sulfuré, puis après avoir chauffé la solution filtrée avec l'acide nitrique, pour suroxyder le fer, on précipite celui-ci par l'ammoniaque ajoutée en quantité telle qu'une partie du zinc soit précipitée. On filtre après 24 heures, on évapore à sec et on fond le chlorure de zinc. Pour réduire celui-ci par le sodium, il est bon de le mélanger de chlorure de sodium, qui modère la réaction. L'opération s'effectue dans un creuset en terre.

Action des acides organiques sur les tungstates de soude et de de potasse; par M. J. LEFORT (2).

Le tunsgstate neutre de soude $TuO^4Na^2,2H^2O$ présente une forte réaction alcaline. Si on neutralise cette alcalinité par un acide organique (acétique, oxalique, tartrique ou citrique), il ne se sépare

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 190.
(2) *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. IX, p. 93, septembre 1876.

pas d'acide tungstique, mais il se forme un tungstate acide, quelque soit l'excès d'acide organique, et que l'on opère à chaud ou à froid.

Acide acétique et tungstates de soude. — Si l'on sature une solution de tungstate neutre par l'acide acétique cristallisable, jusqu'à réaction acide, on obtient après quelques jours des cristaux rhomboïdaux prismatiques, qui sont du *bitungstate* $Tu^2O^7Na^2+6H^2O$. 100 parties d'eau à 15° dissolvent 13 parties de ce sel.

Si l'on verse la solution du tungstate neutre dans un excès d'acide acétique, *à froid*, il se précipite un sel amorphe qu'on lave à l'alcool et qui cristallise, par le refroidissement de sa solution aqueuse, en primes obliques. C'est le *pentatungstate* $5TuO^3,2Na^2O+11H^2O$, soit $Tu^5O^{17}Na^4+11H^2O$. 100 parties d'eau à 15° dissolvent 16 parties de ce sel.

Tritungstate $3TuO^3.Na^2O+4H^2O=Tu^3O^{10}Na^2+4H^2O$. — Il se précipite par l'addition d'une solution concentrée de bitungstate de soude à de l'acide acétique cristallisable bouillant. On le lave à l'acool faible et on le fait cristalliser par évaporation de sa solution aqueuse, qui l'abandonne en prismes déliés. La solution de ce sel donne avec les chlorures de calcium et de baryum des précipités qui ont pour composition $3TuO^3,CaO$ et $3TuO^3,BaO$.

Acide acétique et tungstate de potasse. — Le tungstate neutre de potasse (préparé par dissolution de l'hydrate tungstique jaune dans une quantité équivalente de potasse) donne, lorsqu'on neutralise sa solution par l'acide acétique, à froid, un précipité caséeux qui est du *bitungstate amorphe* $Tu^2O^7K^2+2H^2O$.

100 parties d'eau à 15° dissolvent 8 parties environ de ce sel. Si l'on chauffe celui-ci avec de l'eau, sa solubilité diminue, et si on le dissout à l'ébullition, on obtient, par le refroidissement, des paillettes nacrées $Tu^2O^7K^2+3H^2O$. C'est le sel décrit par M. Riche sous le nom de *bitungstate insoluble* et auquel M. Marignac assigne la composition $12TuO^3,5K^2O+11H^2O$, en le nommant *paratungstate*.

Pentatungstate $5TuO^3,2K^2O+4H^2O$, soit $Tu^5O^{17}K^4+4H^2O$. — Il se produit comme le sel de soude. Il est soluble dans 20 parties d'eau, mais la chaleur dédouble sa solution en bitungstate et en tritungstate aussi ne peut-on le faire cristalliser que par l'évaporation lente de sa solution faite à froid. Il forme alors des tables prismatiques assez épaisses.

Tritungstate $3TuO^3,K^2O+H^2O=Tu^3O^{10}K^2+H^2O$. — Il se produit par l'addition du *tungstate* neutre à de l'acide acétique *bouillant*. On filtre le dépôt bleu et on le lave à l'alcool.

Ce sel se dissout dans 5 ou 6 fois son poids d'eau à 15° et cristallise par l'évaporation en aiguilles déliées ou en prismes obliques. Déposé par le refroidissement, il forme une masse visqueuse incristallisable.

Une ébullition prolongée le transforme en bitungstate, qui se dépose en paillettes, et en tungstate neutre qui se précipite. Cependant on peut concentrer sa solution au bain-marie, mais il se dépose alors, par le refroidissement, sous la forme d'une masse caillebottée qui est sans doute une modification isomérique du tritungstate, car si on le traite par l'eau tiède, on le redissout avec ses caractères primitifs.

Tétra- ou métatungstate. — Si l'on ajoute un peu d'eau distillée au tritungstate précipité par l'acide acétique bouillant, on le redissout. Si alors on maintient pendant plusieurs heures le mélange très-chaud, on obtient, par l'addition d'alcool, un précipité de *métatungstate de potasse*, sel qui n'est précipité, ni par les acides minéraux, ni par l'acétate de baryte.

Acide oxalique et tungstates alcalins. — Les tungstates alcalins neutres fournissent du bitungstate, mais pas d'acide tungstique libre, quelque soit l'excès d'acide oxalique. Mais si l'on part du bi ou du tritungstate de soude, il se sépare une certaine quantité d'acide tungstique. Ce résultat est d'autant plus étrange que les tungstates neutres commencent par se convertir en tungstates acides.

Acide tartrique et tungstates alcalins. — Un équivalent de tungstate neutre de soude exige 1/2 équivalent d'acide tartrique pour devenir neutre au tournesol. Il ne se sépare dans aucun cas un composé insoluble. Cela tient à la production du *tartrotungstate de soude* incristallisable et qui a sans doute pour composition $2C^4H^5NaO^6+Tu^3O^7Na^2$. Avec le tungstate de potasse, le résultat est le même, avec cette différence que le *tartro-tungstate de potasse* a une tendance à cristalliser.

Acide citrique et tungstates. — Un grand excès d'acide citrique dans une solution concentrée de tungstate neutre de soude y produit des houppes cristallines formées de prismes obliques aciculaires, solubles dans 20 parties d'eau à 15°. C'est un *citro-tungstate* que l'auteur représente par la formule :

$$4C^{12}H^{10}O^{11} + Tu^2O^7Na^2 + 4H^2O.$$

Le sel potassique correspondant est incristallisable.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur l'emploi du platine dans l'analyse organique; par M. F. KOPFER (1).

L'auteur décrit l'appareil qu'il a imaginé pour utiliser l'influence comburante du platine sur les matières organiques en présence de l'oxygène. Cet appareil est formé par un système de deux caisses en tôle, pouvant se rapprocher plus ou moins, et destinées à recevoir le tube à combustion. L'une des caisses contient trois becs Bunsen, l'autre n'en contient qu'un, mobile dans une coulisse, dans la direction du tube à combustion. Ce tube, d'une longueur d'environ 35 centimètres, reçoit à sa partie antérieure, sur la moitié de sa longueur environ, celle qui est en rapport avec les appareils condensateurs, une colonne d'amiante dans laquelle se trouvent éparpillés 5 grammes de noir de platine. La partie postérieure du tube, dont l'extrémité est en rapport avec une source d'oxygène sec, reçoit la nacelle avec la substance à analyser, placée entre deux tampons d'amiante. Le tube est entouré d'une toile métallique. On commence par chauffer l'amiante platinée, puis on chauffe la substance de l'arrière à l'avant, en faisant passer le courant d'oxygène pur, dont on règle l'arrivée à l'aide d'une pince à caoutchouc. La combustion s'opère en partie dans la nacelle et s'achève dans la partie contenant du platine, où se brûlent les produits volatils entrainés. Si l'on a affaire à une substance non volatile, on rapproche complétement les deux caisses. Si la substance à analyser est volatile, on augmente un peu la longueur du tube et l'on écarte plus ou moins les deux caisses, pour les rapprocher à la fin de l'opération.

Les analyses fournies par l'auteur, à l'appui de sa méthode, ne laissent rien à désirer.

Quant aux avantages résultant de cette méthode, ils résident

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*. t. IX, p. 1377.

dans l'économie du gaz et des tubes, ces derniers pouvant facilement servir à un grand nombre d'opérations (l'auteur à fait servir un seul tube à 17 analyses), et la température nécessaire pour la combustion étant beaucoup moins élevée que lorsque l'on emploie l'oxyde de cuivre. En outre, une analyse étant terminée, le tube se trouve tout prêt pour une nouvelle combustion. L'appareil complet ne revient qu'à 25 francs.

Sur le dosage des sucres au moyen des liqueurs titrées; par M. Eugène PERROT (1).

Ce procédé est fondé sur la réduction de la liqueur de Fehling en excès et sur le titrage, par le cyanure de potassium, de l'oxydule de cuivre précipité.

On dissout 39gr,275 de sulfate de cuivre pur, de manière à faire 1 litre. 1cc de cette solution contient 0gr,01 de cuivre. D'autre part, on prépare une solution de 25 grammes de cyanure de potassium pur dans 1 litre d'eau. On prend 10cc de cette solution qu'on chauffe vers 60-70° dans un ballon avec 20cc environ d'ammoniaque; on y verse alors, goutte à goutte, la solution de cuivre, à l'aide d'une burette divisée, jusqu'à production de la teinte bleue. On connaît ainsi la quantité de cuivre qui correspond à la solution de cyanure.

Pour procéder à l'essai du sucre, on traite la solution sucrée, intervertie, par un excès de liqueur de Fehling; on filtre l'oxydule de cuivre qu'on lave et qu'on dissout dans l'acide azotique étendu de son volume d'eau, avec addition d'un peu de chlorate de potasse. On verse alors la solution, étendue à un volume déterminé (100 ou 150cc par exemple) dans 10cc de cyanure de potassium additionnés d'ammoniaque, jusqu'à coloration bleue. On connaît ainsi la quantité de cuivre qui a été réduite par le sucre, et par conséquent le sucre lui-même, car 5,000 de sucre cristallisable, ou bien 5,263 de glucose, correspondent à 9,298 de cuivre.

Ce procédé est très-exact et évite les tâtonnements auxquels entraîne le procédé de titrage direct par la liqueur de Fehling.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1044.

Dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates alcalins;
par **MM. L. FINOT et A. BERTRAND** (1).

Le procédé est fondé sur l'instabilité du sulfocarbonate de zinc, qui se dédouble rapidement, à 50-60°, en sulfure de carbone et sulfure de zinc.

On introduit dans un ballon léger, de 100^{cc} environ, 10 grammes de sulfocarbonate à essayer, 25 à 30^{cc} d'eau et 10^{cc} d'une solution concentrée de sulfate de zinc. Le ballon porte un bouchon avec deux tubes, l'un contenant de la ponce sulfurique, l'autre pouvant se fermer par un caoutchouc et une pince. On pèse le ballon, on agite bien le contenu, puis l'on chauffe légèrement. Le sulfure de carbone se dégage par le tube à ponce sulfurique, qui retient l'eau. La décomposition terminée, ce qui se reconnaît à la décoloration du mélange, on fait passer un courant d'air à travers le ballon, à l'aide d'un aspirateur, on laisse refroidir et l'on pèse: la perte du poids donne le sulfure de carbone.

Emploi de la fluorescéine dans l'alcalimétrie;
par **M. F. KRUGER** (2).

La fluorescence si connue des solutions de fluorescéine disparaît subitement par la présence des plus faibles traces d'un acide libre et se manifeste, au contraire, en présence d'un excès d'alcali. Ces réactions sont d'une grande sensibilité, qui n'est pas entravée par la présence de l'acide carbonique; elles se prêtent donc très-bien au titrage des acides et des alcalis et peuvent s'observer même sur des liquides colorés. Cependant, l'emploi de la fluorescéine ne s'applique pas au titrage des liqueurs contenant de l'acide acétique, ni dans le cas où il se produit un précipité pendant le titrage, comme cela a lieu, par exemple, dans le titrage de l'acide sulfurique par la baryte, car le précipité en suspension masque la fluorescence.

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. IX, p. 142, septembre 1876.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1572.

Sur une transformation de l'oxalate ammonique; par M. G. FLEURY (1).

L'auteur a constaté qu'une solution étendue d'oxalate d'ammonium subit, à la longue, une modification de sa composition, car ce sel se transforme en carbonate ammonique; la transformation était complète au bout de six semaines, à l'abri de la lumière directe du soleil. L'oxalate d'ammonium ne peut donc pas être employé pour la préparation de liqueurs titrées. L'oxalate de potassium ne paraît guère plus stable. Ainsi 20cc d'une solution réduisant 10cc9 d'une solution de permanganate n'en a plus réduit que 5cc,3 après 54 jours.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Recherches sur l'irisation du verre; par MM. E. FREMY et CLÉMANDOT (2).

Les auteurs ont cherché à reproduire d'une manière régulière l'altération particulière du verre, connue sous le nom d'*irisation* qui lui donne l'aspect de la perle et de la nacre.

Il suffit pour produire cette irisation de soumettre le verre à l'action de l'eau contenant 15 % d'acide chlorhydrique sous l'influence de la chaleur et de la pression.

Toutes les variétés de verre ne conviennent pas à cette opération; la composition chimique, les conditions du recuit et de la trempe exercent une action sur le phénomène. Les auteurs reviendront ultérieurement sur ces conditions.

Procédé d'obtention des alcalis et de l'iode des varechs; par M. Thowald SCHMIDT (3).

M. Th. Schmidt, directeur de l'usine d'Aalborg en Danemark, où l'on fabrique environ 30 tonnes d'alcali par semaine par le

(1) *Journal de Chimie et de Pharmacie* (4), t. XXIV, p. 375.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 209.
(3) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 201.

procédé à l'ammoniaque, a proposé d'adjoindre à cette industrie l'extraction de la potasse et de l'iode des varechs, abondants dans le voisinage de l'usine.

La lessive des cendres de ces varechs est ajoutée aux eaux-mères de la fabrication du carbonate de soude, par le procédé à l'ammoniaque, eaux-mères qui renferment, outre le chlorure de sodium, du chlorure de calcium provenant de leur ébullition avec la chaux pour régénérer l'ammoniaque. Les sulfates de potassium, de sodium et de magnésium des cendres des varechs produisent un précipité de sulfate calcique, mélangé d'hydrate de magnésie, par suite de l'alcalinité des liqueurs. Ce précipité peut être directement employé pour la fabrication du papier. Les dernières traces de sulfates sont éliminées par l'addition d'une petite quantité de chlorure de baryum. On additionne alors la solution filtrée d'azotate de plomb jusqu'à précipitation de tout l'iode à l'état d'iodure de plomb, qu'on transforme ensuite en iode libre ou iodure alcalin. Le liquide filtré est porté à l'ébullition avec addition de nitrate de sodium, qui transforme le chlorure de potassium en nitrate. Après la séparation de ce sel par cristallisation, les eaux-mères renfermant principalement du chlorure de sodium rentrent dans le traitement au carbonate ammonique.

Sur le brunissage du fer; par M. Ph. HESS (1).

Tous les procédés actuels de brunissage du fer reposent sur la formation artificielle d'une couche d'oxyde à sa surface. L'auteur a eu l'occasion d'examiner un organe de machine offrant une patine d'un aspect tout différent du brunissage ordinaire. Cette patine possédait nn éclat graphitoïde et résistait parfaitement à l'action des brosses métalliques. L'examen chimique fit voir qu'elle est composée d'oxyde ferroso-ferrique. On peut obtenir une semblable couche protectrice en chauffant le fer à l'air après l'avoir enduit d'huile de lin; l'oxyde est alors mélangé de charbon. Pour les objets ne supportant pas une température élevée, l'auteur les laisse séjourner dans une solution acidulée de chlorure ferrique. Il se produit alors une couche d'oxyde ferroso-ferrique qu'on rend adhérente par une immersion dans

(1) *Deutsche Industrie-Zeitung*, 1876, p. 336.

[illegible] chaude et en les frottant, après dessiccation, avec de l'huile de lin ou de la cire.

L'auteur recommande encore, comme préservatif de la rouille, une couche de sulfure de cuivre. On plonge du fer pendant quelques minutes dans une solution de sulfate de cuivre, pour y déposer un léger dépôt de cuivre qu'on transforme ensuite en sulfure par immersion dans une solution d'hyposulfite de soude légèrement acidulée d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une couche bleu-noir inaltérable à l'air et dans l'eau. Après le polissage, elle est d'un bleu d'acier. Elle adhère assez fortement au fer pour résister à l'action du gratte-brosse.

Extraction du cuivre par la solution acide de chlorure ferreux; par M. A. HAUCH (1).

Pour diminuer la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour l'extraction du cuivre des malachites, l'auteur fait intervenir le chlorure ferreux, et il emploie à cet effet la solution encore acide obtenue dans la précipitation du cuivre par le fer de sa solution chlorhydrique, provenant d'un traitement antérieur.

Si l'on traite au contact de l'air, le carbonate de cuivre par une solution concentrée de chlorure ferreux, marquant 14° Baumé, il se forme de l'oxyde ferrique et du chlorure cuivreux.

$$4FeCl^2+2CO^3Cu+O=Fe^2O^3+Fe^2Cl^6+Cu^2Cl^2+2CO^2.$$

Le chlorure cuivreux, qui est insoluble, est amené en dissolution par l'action d'une quantité correspondante d'acide chlorhydrique, au contact de l'air; on précipite alors le cuivre par le fer métallique. On peut aussi dissoudre le chlorure cuivreux dans une solution de chlorure de sodium.

A Déva (Transylvanie), où s'effectue cette exploitation sur un minerai renfermant 2 % de cuivre, on procède par charges de 100 kilogrammes qu'on introduit dans des caisses munies d'un double fond percé de trous et qu'on recouvre d'une solution de chlorure ferreux; on fait repasser cette lessive sur le minerai jusqu'à épuisement, en y ajoutant, finalement, 12 kilogrammes acide à 20° Baumé et en laissant séjourner pendant 24 heures. On enlève ainsi 94 % du cuivre contenu dans le minerai. La les-

(1) *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und Hüttenwesen*, 1876, p. 489.

sive obtenue est portée dans d'autres caisses contenant du fer, qui précipite le cuivre et régénère la solution de chlorure ferreux nécessaire aux opérations subséquentes. Toutes les opérations ont lieu à froid.

Extraction de l'argent des bains de cyanure; par M. de BIBRA (1).

On précipite les bains de cyanure d'argent, résidus des ateliers de galvanoplastie, par l'acide sulfurique. Le précipité renferme tout l'argent, en même temps que du cuivre, du zinc et du fer. On le calcine et on traite le résidu de la calcination par l'acide nitrique, qui dissout l'argent, le cuivre et le zinc. On précipite l'argent de cette solution à l'état de chlorure. Le résidu insoluble dans l'acide nitrique renferme du charbon, de l'oxyde de fer et des traces d'argent qu'on peut lui enlever par l'ammoniaque. On réduit enfin le chlorure d'argent en solution ammoniacale par le zinc.

RECTIFICATION.

Dans le travail de M. Jul. Philipp, sur l'outremer, dont nous avons rendu compte dans le numéro du 20 janvier, t. XXVII, p. 90, se trouve une phrase qui peut prêter à un malentendu, par suite d'un mot oublié au bas de la page 91. Elle a trait à l'acide sulfurique produit dans l'action des acides sur l'outremer. Il faut lire que la quantité *totale* de l'acide sulfurique ne préexiste pas dans l'outremer ; en effet, l'auteur admet la préexistence d'une partie de cet acide, tandis qu'une autre portion se forme dans la réaction de l'acide chlorhydrique.

Page 92, ligne 3 d'en bas, une erreur du mémoire original a fait écrire *acide sulfurique* au lieu de *sulfure de sodium*. C'est cette erreur fondamentale qui avait motivé l'observation de la rédaction, page 93.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XIV, p. 185.

Clichy.—Imprimerie PAUL DUPONT, rue du Bac-d'Asnières (598, 6-7).
Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Clichy. — Imprimerie Paul DUPONT, 12, rue du Bac-d'Asnières.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ.

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE, P.-P. DEHÉRAIN,
CH. FRIEDEL, CH. GIRARD, A. HENNINGER,
F. LE BLANC, A. PABST, A. RICHE, G. SALET, F. SCHUTZENBERGER,
E. WILLM, A. WURTZ.

Secrétaire de la rédaction : M. E. WILLM.

ANNÉE 1877

2e SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XXVIII.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard St-Germain, en face de l'École de Médecine

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 1er JUIN 1877.

Présidence de M. Grimaux.

La Société reçoit les publications suivantes :

Bulletin de la Société industrielle de Rouen, mars et avril 1877;

Annual Report of the Board of regents of the Smithsonian Institution for 1875 ;

Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg, t. XXIII, n° 3.

MM. Jousselin, préparateur à l'École polytechnique, et Moissan (Henri), au laboratoire de culture du muséum, sont nommés membres residants;

MM. Joseph Corron, à Lyon, et Marnas, de la maison Guinon, Marnas et Bonnet, à Lyon, sont nommés membres non résidants ;

M. Lorin envoie un mémoire relatif à l'action de l'acide oxalique déshydraté sur les acides polyatomiques, ainsi qu'à la fonction chimique de l'inosite.

M. E. Bourgoin rend compte, en son nom et au nom de

M. E. Reboul, des résultats qu'ils ont obtenus par l'électrolyse de l'acide pyrotartrique ordinaire.

M. Gautier présente un travail de M. E. Houdart, comprenant un certain nombre d'analyses de vins français.

M. Timiriazeff entretient la Société de deux appareils : le premier permet d'analyser facilement de très-faibles quantités de gaz ; le second se rapporte à l'analyse spectroscopique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches sur les amines aromatiques ; par MM. E. NOELTING et J. BOAS-BOASSON.

I. — MONOMÉTHYLANILINE.

La monométhylaniline a été encore assez peu étudiée à l'état de *pureté parfaite*, surtout sans doute à cause de la difficulté qu'offre sa séparation complète de l'aniline et de la diméthylaniline. Elle fut découverte par M. Hofmann (1) en 1851. Plus tard, le même chimiste l'obtint entièrement pure en décomposant la monométhylacétanilide (2). Récemment, M. Hepp (3) l'a obtenue d'une manière détournée (action de l'iodure de méthyle sur la sodium-acétanilide, et traitement ultérieur par la potasse).

D'autre part, M. Kern (4) contesta sa formation dans l'action de l'alcool méthylique sur le chlorhydrate d'aniline et de l'iodure de méthyle sur l'aniline. Nous avons fait de notre côté quelques expériences sur ce sujet et nous nous sommes efforcés de trouver un moyen simple de déceler la monométhylaniline, même mélangée à un grand excès d'aniline et de diméthylaniline, en n'opérant, toutefois, que sur de petites quantités de matière. Ce moyen nous l'avons trouvé dans l'emploi de l'acide nitreux ou, mieux encore, du nitrite de soude en solution acide. Cet agent,

(1) *Liebig's Annalen*, LXXIV, p. 150.
(2) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, VII, p. 523.
(3) *Ibid*, t. X, p. 327.
(4) *Ibid.*, t. VIII, p. 771, et t. X, p. 195.

en solution acide, transforme l'aniline en chlorure de diazobenzol ; il convertit la diméthylaniline en chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, l'un et l'autre solubles dans l'eau, et il transforme, enfin, la monométhylaniline en méthylphénylnitrosamine $Az\begin{cases}C^6H^5\\CH^3\\AzO\end{cases}$, huile jaunâtre insoluble dans l'eau et dans les acides :

$$1)\ C^6H^5AzH^2,HCl+HAzO^2 = 2H^2O+C^6H^5\text{-}Az=AzCl$$

Chlorhydrate d'aniline. Chlorure de diazobenzol.

$$2)\ C^6H^5Az(CH^3)^2HCl+HAzO^2=2H^2O+C^6H^4(AzO)Az(H^3)^2.HCl$$

Chlorhydrate de diméthylaniline Chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline.

$$3)\ C^6H^5AzH(CH^3),HCl+HAzO^2=2H^2O+C^6H^5Az(CH^3)AzO$$

Chlorhydrate de monométhylaniline. Méthylphénylnitrosamine.

Au moyen des agents réducteurs énergiques (étain et acide chlorhydrique, fer et acide acétique), on transforme facilement, et avec un rendement théorique, la méthylphénylnitrosamine en monométhylaniline. La base obtenue de cette manière présentait tous les caractères de celle obtenue par MM. Hofmann et Hepp. Elle ne se solidifiait en aucune façon avec l'acide sulfurique étendu ; son point d'ébullition était de 190° à 192°. Avec le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique, elle fournissait le dérivé acétylé décrit par les chimistes en question ; enfin, avec le nitrite de soude, elle régénérait la nitrosamine.

Le chloroplatinate, précipité sous la forme de petites lamelles jaunâtres en additionnant de chlorure de platine une dissolution chlorhydrique de la base, donna directement et sans autre purification, à l'analyse, 31,44 et 31,21 % de platine. La formule $(C^6H^5Az(CH^3)H.HCl)^2+PtCl^4$ exige Pt=31,58.

Par l'action de l'iodure de méthyle sur l'aniline, dans les proportions indiquées par les équations I et II :

$$\text{I.}\quad C^6H^5AzH^2+ICH^3=C^6H^5Az(CH^3)H.HI$$

$$\text{II.}\quad 2C^6H^5AzH^2+ICH^3=C^6H^5Az(CH^3)H+C^6H^5AzH^2.IH$$

ainsi que par l'action d'une molécule d'alcool méthylique sur une molécule de chlorhydrate d'aniline :

$$\text{III.}\quad C^6H^5AzH^2,HCl+CH^3OH=H^2O+C^6H^5AzH(CH^3),HCl,$$

on obtient une quantité assez considérable de monométhylaniline, que nous avons déterminée en pesant la nitrosamine formée.

I. — 54 grammes de mélange des bases ont donné 21 grammes

de nitrosamine sèche, correspondant à 16gr,5 de monométhylaniline.

II. — 50 grammes de bases ont donné, après séparation de l'iodhydrate d'aniline au moyen de l'éther, 23,5 grammes de nitrosamine correspondant à 18,5 grammes de monométhylaniline.

III. — Le produit de la réaction de 100 grammes de chlorhydrate d'aniline et 25 grammes d'alcool méthylique (équivalent à 82,6 grammes de bases) a donné 41 grammes de nitrosamine, correspondant à 32,3 grammes de monométhylaniline.

Les diméthylamines commerciales contiennent sans doute souvent de petites quantités de monométhylaniline, c'est du moins ce que nous avons pu constater dans deux échantillons que nous avions à notre disposition. De même, nous avons pu déceler la présence du monodérivé dans une diéthylaniline commerciale, au moyen de la formation d'éthylphénylnitrosamine.

Pour éprouver la sensibilité de cette réaction, nous avons préparé des mélanges artificiels de mono- et de diméthylaniline, et nous sommes arrivés à la conclusion qu'un gramme de matière suffit pour y constater avec certitude 1 % de la base monométhylée. Pour cela, on dissout le produit à essayer dans un excès d'acide chlorhydrique moyennement concentré, on ajoute quelques gouttes de nitrite de soude et on agite avec l'éther. On dessèche l'éther au moyen du chlorure de calcium et on le laisse évaporer sur un verre de montre. La méthylphénylnitrosamine reste sous la forme d'une huile jaunâtre, qu'on reconnaît facilement à son odeur caractéristique. Il suffit d'une très-faible quantité de matière pour donner très-sensiblement, avec le phénol et l'acide sulfurique, la réaction de M. Liebermann. La diméthylaniline *pure* ne donne pas trace d'huile, elle fournit une très-petite quantité de cristaux jaunes, probablement du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline dissous par l'éther ; il n'est pas possible de confondre ce corps avec la nitrosamine.

M. Hofmann (1) vient de proposer l'anhydride acétique pour déceler les amines secondaires dans les mélanges. Nous avons pu constater, en répétant ces essais, l'excellence de cette réaction ; seulement elle exige naturellement l'absence complète d'amine primaire, condition difficile à réaliser et que ne réclame pas notre procédé.

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, X, p. 592.

Nous nous sommes convaincus que les deux monométhyltoluidines fournissent également des nitrosamines caractéristiques, et il est infiniment probable que toutes les amines secondaires jouissent de cette propriété.

Les méthyltoluidines, dont l'étude détaillée nous occupe en ce moment, formeront le sujet d'un prochain mémoire.

Ces expériences ont été exécutées au laboratoire de teinture et de chimie industrielle de MM. Renard, Villet et Bunand, à Lyon.

Note sur une céruse jaunissant les huiles; par MM. Frédéric WEIL et Ferdinand JEAN.

Nous avons eu l'occasion d'examiner une céruse préparée par la méthode hollandaise, laquelle présentait l'inconvénient de jaunir, au bout de 24 heures environ, lorsqu'elle était broyée avec de l'huile; les parties superficielles du mélange restaient parfaitement blanches et la teinte jaune n'était manifeste que dans l'intérieur de la masse.

Cette céruse ne contenait pas traces de corps étrangers pouvant rendre compte de la coloration anormale; c'était cependant bien dans la céruse et non dans l'huile que résidait la cause de la coloration; car cette céruse, broyée avec de l'huile d'œillette pure, présentait le même inconvénient.

En cherchant à établir la composition de cette céruse, nous reconnûmes qu'elle contenait de l'oxyde de plomb libre, c'est-à-dire en excès sur le carbonate sesquibasique de plomb qui constitue la céruse dite hollandaise, et nous fûmes conduits à attribuer à cet excès d'oxyde de plomb la cause de la coloration jaune.

L'expérience suivante vint nous confirmer dans notre opinion; la céruse dont il s'agit fut mise en supension dans l'eau distillée, soumise à un courant d'acide carbonique, puis séchée et broyée avec l'huile; la teinte jaune ne se produisit plus.

Cette expérience permet d'expliquer pourquoi la teinte jaune ne se manifeste que dans l'intérieur du mélange : c'est que les parties extérieures étant exposées à l'air se carbonatent complétement avant que le savon de plomb, qui, d'après nous, produit la teinte jaune, ait pu se former.

En broyant avec de l'huile d'œillette deux échantillons d'oxyde de plomb desséchés, l'un à 110°, l'autre à 150°, nous avons obtenu la coloration; mais d'une façon inverse, c'est-à-dire qu'après

quelques heures la couche superficielle du mélange offrait une coloration jaune foncé, tandis que les parties internes restaient blanches.

Ces échantillons, abandonnés pendant quatre à cinq jours à la lumière diffuse et à l'air libre, se décolorèrent à la surface, et les parties internes présentèrent alors la teinte jaune analogue à celle que produisait la céruse.

Dans le cas du mélange d'oxyde de plomb et d'huile, on peut, ce nous semble, admettre pour expliquer la coloration jaune à la surface du mélange que le savon de plomb se forme plus rapidement au contact de l'air et de la lumière que dans l'intérieur de la masse, et que la décoloration lente de la couche superficielle est due à la décomposition du savon de plomb par l'acide carbonique de l'air.

Note sur le quebracho, nouvelle matière tannifère ;
par M. Ferdinand JEAN.

La tannerie française se préoccupe depuis quelques années de la rareté et de la cherté croissantes des écorces de chêne, et recherche activement de nouvelles matières astringentes, d'un prix peu élevé, qui lui permette de lutter contre l'importation des cuirs américains, entrant en France sous le couvert du pavillon anglais. En Angleterre, et surtout en Amérique, on emploie pour le tannage des peaux les matières les plus diverses, car on se montre peu difficile sur la qualité des cuirs ; tandis qu'en France on est beaucoup plus exigeant, et pour peu que les cuirs présentent une légère coloration anormale, ils ont à subir, sur le marché, une dépréciation sensible : aussi en France le tannage se fait-il presque exclusivement à l'aide des écorces de chêne de France. Les écorces de chêne d'Afrique même, quoique très-riches en tannin, sont rejetées, parce qu'elles présentent l'inconvénient de donner des cuirs colorés. La nécessité d'obtenir des cuirs blancs restreint donc beaucoup le nombre des matières astringentes auxquelles la tannerie française peut avoir recours.

J'ai eu l'occasion d'étudier récemment un bois astringent qui vient d'être importé en France, sous le nom de quebracho. Ce bois, qui provient de la République Argentine, province de Saltat, me paraît être un excellent succédané de l'écorce de chêne ; il

est très-riche en tannin, et il donne des cuirs peut-être plus blancs que ceux qui sont obtenus avec des écorces.

Le quebracho ressemble beaucoup au bois d'acajou; sa densité est de 1,1102; il renferme 15,7 % d'un acide analogue au tannin et 2,8 % d'un autre acide astringent non fixable par la peau animale, se comportant à l'égard des réactifs comme l'acide gallique.

La décoction aqueuse de ce bois est légèrement acide, elle est colorée en jaune rougeâtre et se trouble par le refroidissement lorsqu'elle est un peu concentrée. Elle présente les réactions suivantes :

Les sels de protoxyde de fer.....	précipité bleu noir.
— de peroxyde de fer.....	— marron sâle.
Le sulfate de cuivre.....	— bleu jaunâtre.
L'acétate de plomb.....	— blanc rosé.
L'eau de baryte.....	pas de précipité.
La potasse.....	force la nuance.
Le nitrate d'argent.....	ne produit rien;

mais en présence de l'ammoniaque et à chaud, il se forme une coloration rouge et un précipité pourpre.

Les alcaloïdes et la gélatine donnent des précipités incolores.

Les acides astringents qui donnent au quebracho des propriétés tannifères ne sont pas absolument identiques aux acides de l'écorce du chêne, car ils donnent des réactions différentes, notamment avec les sels de fer; mais ils se comportent à l'égard de la peau et de la solution d'iode comme l'acide tannique et l'acide gallique.

Les principes actifs du quebracho agissent sur la solution d'iode de la même manière que toutes les matières astringentes que j'ai eu l'occasion d'examiner et de soumettre à l'épreuve du nouveau procédé de titrage des matières astringentes que j'ai communiqué à la Société chimique en 1876, procédé qui permet de titrer très-rapidement et exactement les matières tannifères les plus diverses, en prenant pour type de l'astringence l'acide tannique et l'acide gallique.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'acide sulfurique sur le mélam; par M. J.-M. JÆGER (1).

D'après Liebig, cette action donne naissance à l'ammélide $C^6H^9Az^9O^3$; suivant Gerhardt, au contraire, il se produit ainsi un composé $C^3Az^4H^4O^2$, identique avec l'acide mélanurénique de Liebig. M. Gabriel est arrivé récemment au même résultat (t. XXV, p. 262). Pensant que ces divergences tenaient à la température à laquelle s'effectue la réaction, l'auteur a cru devoir reprendre cette étude.

Lorsqu'on traite le mélam pulvérisé par six fois son poids d'acide sulfurique concentré, la température s'élève à 120°; le mélange fut maintenu au bain-marie pendant une demi-heure, puis le liquide, filtré sur de l'amiante, fut précipité par l'alcool. Le précipité est soluble en partie dans l'eau bouillante et s'en dépose par le refroidissement en fines aiguilles. Le résidu insoluble est amorphe. Les aiguilles sont du sulfate de mélamine $(C^3H^6Az^6)^2H^2SO^4+2H^2O$ et la soude en sépare la mélamine, facile à purifier par cristallisation. Son rendement est de 17 % du poids de mélam employé. Quant au résidu insoluble dans l'eau, il pourrait bien être formé en grande partie d'amméline. Les produits de la réaction de l'acide sulfurique seraient dans ce cas les mêmes que ceux que fournit l'action de la potasse sur le mélam.

Si l'on chauffe à 150°, le mélange de mélam (ou de mélamine) et d'acide sulfurique, il mousse beaucoup et sa température s'élève rapidement à 210°. Le produit de la réaction est alors l'ammélide de Gerhardt $C^3H^4Az^4O^2$. Ce corps a été analysé, ainsi que son azotate.

Si l'on dissout cette ammélide ou son azotate dans l'ammoniaque chaude, on obtient, par le refroidissement, de belles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1554.

aiguilles d'un sel ammoniacal assez instable et qui n'a pu être analysé.

Quant à l'ammélide de Liebig, l'auteur n'a pu observer sa formation à aucune température. Il ne l'a pas obtenue non plus en partant de l'azotate d'amméline.

Sur les ferrocyanures décrits par M. Wyrouboff; par M. A. ATTERBERG (1).

L'auteur discute les formules attribuées par M. Wyrouboff à quelques ferrocyanures (t. XXVII, p. 169) et maintient celles qu'il a données lui-même (t. XXIV, p. 355). Nous ne pouvons que signaler cette critique.

Sur la glyoxaline; par M. G. WYSS (2).

La glyoxaline $C^3H^4Az^2$ est la base soluble qui se forme, en même temps que la glycosine insoluble $C^6H^6Az^4$, par l'action de l'ammoniaque sur le glyoxal $C^2O^2H^2$. M. Debus, à qui l'on doit l'étude de cette réaction, n'a pas obtenu la glyoxaline pure, quoi qu'il ait mis sa composition hors de doute par l'étude de ses sels.

La solution aqueuse de glyoxaline laisse, par l'évaporation, un résidu sirupeux que l'auteur a soumis à la distillation. Il passe d'abord un liquide brunâtre doué d'une odeur désagréable; mais au delà de 250°, le liquide distillé se prend en une masse cristalline radiée, blanche et brillante. C'est la glyoxaline, qu'on obtient tout à fait pure par une seconde rectification.

La glyoxaline forme des prismes épais, nacrés, sans odeur à froid, doués à chaud d'une faible odeur de poisson. Pure, elle n'est pas déliquescente, quoique très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 88-89° et bout à 255° (non corrigé).

Son analyse a conduit à la formule de Debus, qui a été confirmée en outre par la densité de vapeur. Celle-ci a été prise dans la vapeur de soufre et trouvée égale à 2,26; la théorie conduit au nombre 2,35. La glyoxaline n'avait éprouvé dans cette opération qu'une décomposition insignifiante.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1475.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1543.

Recherches sur les nitriles; par MM. H. BECKURTS et R. OTTO (1).

1° Transformation des nitriles en éthers composés. — Cette transformation s'accomplit nettement par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique sur la solution alcoolique des nitriles. L'acétonitrile, le propionitrile, le benzonitrile fournissent ainsi l'acétate, le propionate, le benzoate d'éthyle.

2° Action des bases sur les acétonitriles chlorés. — L'ébullition du chloracétonitrile avec un lait de chaux fournit du glycolate de calcium. La dichloracétonitrile se transforme, par cette réaction, en acide dichloracétique et le trichloracétonitrile en chloroforme et acide carbonique. La potasse agit comme la chaux sur les deux premiers, mais elle exerce une action plus profonde sur le trichloracétonitrile.

3° Sur le chloropropionitrile α. — On ne connaît pas les deux chloropropionitriles isomériques :

$$CH^3\text{-}CHCl\text{-}CAz \quad \text{et} \quad CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CAz.$$

Traité par le chlore, le propionitrile (cyanure d'éthyle) fournit deux dérivés dichlorés isomériques et, par suite d'une réaction secondaire, l'amide d'un acide dichloropropionique (2). Pour obtenir le propionitrile monochloré, il faut partir de l'acide chloropropionique.

α-Chloropropionamide. — On l'a obtenue en traitant par l'ammoniaque aqueuse l'α-chloropropionate d'éthyle préparé à l'aide du chlorure de lactyle (ou chlorure α-chloropropionique). Cette amide cristallise en lamelles brillantes, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans la benzine et dans l'essence de pétrole, fusibles à 80°.

α-Chloropropionitrile. — On l'obtient par l'action de P^2O^5 sur l'amide. Rectifié sur du carbonate de potassium, il forme un liquide incolore, bouillant à 121-122°, doué d'une odeur très-irritante. L'ammoniaque concentrée le convertit de nouveau en amide. Chauffé avec de l'alcool acidulé d'acide chlorhydrique ou sulfurique, il se transforme en α-chloropropionate d'éthyle. Bouilli avec un lait de chaux, il se transforme en acide lactique, identique avec l'acide de fermentation :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1590, 1591, 1592 et 1593.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 257.

$$CH^3\text{-}CHCl\text{-}CAz + 3H^2O = CH^3\text{-}CHOH\text{-}COOH + AzH^3 + HCl.$$

4° Constitution du dichloropropionitrile liquide obtenu par la chloruration directe. — Le dichloropropionitrile bouillant à 103-107° (*loc. cit.*) correspond à l'acide dichloropropionique $CH^2\text{-}CCl^2\text{-}COOH$, dont M. Klimenko a obtenu le chlorure et l'éther en partant de l'acide pyruvique (t. XIV, p. 252). En effet, l'éther et l'amide qui en dérivent sont identiques à ceux de M. Klimenko. La distillation de son amide avec P^2O^5 fournit le dichloropropionitrile bouillant à 105°, $CH^3\text{-}CCl^2\text{-}CAz$; les acides transforment de nouveau ce nitrile en acide dichloropropionique.

Celui-ci est un liquide incolore, bouillant à 190-195°, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Action du chlore sur l'acétonitrile; par M. G. BECKURTS (1).

Le chlore est sans action sur l'acétonitrile, à froid ou à chaud ; en présence de l'iode même, son action est très-lente. Cette action fut prolongée durant 5 jours. Le produit distillait alors en grande partie entre 80 et 90°. Il renfermait beaucoup d'acétonitrile intact ; la production de chloroforme, par l'action de la potasse, indique dans le produit la présence de trichloracétonitrile. Ce dernier, en effet, présente presque le même point d'ébullition (83-84°, Bisschopink) que l'acétonitrile (82°, A. Gautier).

Action du brome sur l'éthylate de sodium; par M. M. BARTH (2).

Cette action a été étudiée récemment par MM. Sell et Salzmann (t. XXII, p. 278) ; mais ces auteurs ont employé l'éthylate cristallisé, qui renferme deux molécules d'alcool. L'auteur a répété ces expériences avec de l'éthylate privé de l'excès d'alcool par dessiccation à 180° dans un courant d'hydrogène. Comme le brome liquide agit avec une grande violence sur cet éthylate, on l'a fait agir en vapeurs, en refroidissant l'éthylate avec un mélange de neige et de sel. Les produits de la réaction ont été : l'acétate

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1594.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1455.

d'éthyle, l'acide bromhydrique, le bromate et le bromure de sodium, le bromal et le bromure d'éthyle. L'auteur explique la formation de ces produits par les équations suivantes :

$$3C^2H^5ONa+3Br^2=3C^2H^5Br+2NaBr+NaBrO^3$$
$$2C^2H^5ONa+2Br^2=2NaBr+2HBr+CH^3.CO^2C^2H^5$$
$$C^2H^5ONa+4Br^2=CBr^3.COH+4HBr+NaBr.$$

Recherches sur les combinaisons du sélénium ;
par **M. L. von PIEVERLING** (1).

Ces recherches ont eu pour but de compléter le parallélisme entre le soufre, le sélénium et le tellure, tantôt di-, tantôt tétratomiques ; elles se relient aux études de M. d'Oefele et de M. Cahours sur les sulfines ; à celles de M. Rathke sur les combinaisons tétratomiques du soufre et du sélénium (t. XIII, p. 327) et à celles de M. Becker sur les combinaisons du tellure (t. XXVI, p. 341). Pendant que l'auteur poursuivait ses recherches a paru en outre le travail de M. L. Jackson sur les séléniures de méthyle et de benzyle (t. XXIV, p. 179).

Séléniure diéthylique (*diéthylmonoseleniet*) $Se(C^2H^5)^2$. — Aucune des méthodes indiquées pour préparer ce composé ne donne des résultats satisfaisants ; le produit est toujours mélangé de plus ou moins de diséléniure $Se^2(C^2H^5)^2$.

L'auteur l'a obtenu pur en faisant d'abord agir, suivant les indications de M. Rathke, le pentaséléniure de phosphore sur des quantités équivalentes de sulfovinate de potassium et de potasse, en présence d'une petite quantité d'eau, et distillant. Le produit distillé était alors mis en digestion, pendant quelques heures, avec de l'eau et une quantité, moitié de la première, de potasse et de sulfovinate, avec addition d'un fragment de phosphore ordinaire. Le produit distillé est alors incolore et exempt de diséléniure. C'est un liquide incolore, mobile et très-réfringent, doué d'une odeur de poireau qui n'est pas désagréable. Il bout à 108°.

Iodure de sélénium-triéthyle $Se(C^2H^5)^3I$. — Un mélange, à molécules égales, de séléniure diéthylique et d'iodure d'éthyle abandonne, après 24 heures, quelques aiguilles incolores. Après

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1469. — *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXV, p. 331.

10 jours, il se prend en une masse cristalline qu'on exprime dans du papier et qu'on sèche dans le vide. C'est l'iodure $Se(C^2H^5)^3I$, qui est inaltérable à l'air, soluble dans l'eau et dans l'acool, peu soluble dans l'éther. Il commence à se volatiliser à 80° et les cristaux transparents deviennent opaques ; à 126°, tout le produit est distillé, sans avoir fondu, et le produit distillé, qui est liquide, est un mélange de séléniure d'éthyle et d'iodure d'éthyle qui, après 12 heures, se recombinent pour donner l'iodure solide. Celui-ci se dissocie donc entre 80 et 126°. L'auteur a constaté le même phénomène de dissociation sur l'iodure de tellure-triéthyle, entre 120 et 144°.

Hydrate de triéthylsélénonium ou de sélénium-triéthyle $Se(C^2H^5)^3OH$. — L'iodure de sélénium-triéthyle, dissous dans une petite quantité d'eau et traité par l'oxyde d'argent humide, donne un liquide jaune, doué de propriétés alcalines. La solution ne cristallise pas dans le vide et le résidu sirupeux absorbe l'acide carbonique de l'air.

Ce corps forme des sels, cristallisables dans le vide, avec les acides chlorhydrique, oxalique et tartrique. Le tartrate seul est stable à l'air ; il cristallise en petites aiguilles rosées, dont l'analyse a conduit à la formule

$$C^4H^5O^6Se(C^2H^5)^3+2H^2O.$$

Le chlorhydrate forme des cristaux lamelleux, et l'oxalate, des cristaux aciculaires. Tous ces sels ont une odeur de poireau et une saveur amère et brûlante.

Chloroplatinate de sélénium-triéthyle $[Se(C^2H^5)^3Cl]^2\ PtCl^4$. — Précipité cristallin jaune clair, obtenu par l'addition de $PtCl^4$ à la solution du chlorhydrate précédent. Il cristallise par le refroidissement de sa solution aqueuse bouillante. Beaux cristaux rouges, qui sont des rhomboèdres aigus, avec faces terminales.

Toutes ces combinaisons démontrent la tétratomicité du sélénium. La nature fortement alcaline de l'hydrate de sélénium-triéthyle montre bien que le groupe OH ne peut être uni à l'éthyle de manière à constituer la combinaison moléculaire $Se\ (C^2H^5)^2\ (C^2H^5OH)$; il doit donc être uni au sélénium et l'hydrate doit se représenter par la formule

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} > Se < \begin{matrix} C^2H^5 \\ OH \end{matrix}.$$

L'auteur a répété les expériences de M. Rathke pour obtenir le

sélénium-tétréthyle Se $(C^2H^5)^4$. Le zinc éthyle est sans action à froid sur l'iodure de sélénium-triéthyle. Par l'ébullition, cet iodure se dissocie et la formation du dérivé tétréthylé est rendue impossible.

Sur un produit secondaire d'oxydation qui prend naissance dans la transformation des combinaisons éthylstanniques en stannodiéthyle; par MM. W.-R. HODGKINSON et G.-C. MATTHEWS (1).

Lorsqu'on traite une solution aqueuse de chlorure ou de bromure de stannodiéthyle par le zinc, ces composés sont réduits à l'état de stannodiéthyle. En même temps, il se forme une petite quantité d'un composé solide, amorphe, d'un jaune verdâtre. Après un lavage réitéré avec de l'éther et de l'acide chlorhydrique concentré, pour enlever le stannodiéthyle et l'excès de zinc, le produit, séché dans le vide, présente la composition $C^5H^{15}SnCO^2$. Cette substance ne se combine pas aux acides; elle fond et se volatilise lentement à 100°.

Recherches sur la déhydrotriacétonamine; par M. W. HEINTZ (2).

Les eaux-mères de la préparation de l'oxalate de diacétonamine, d'après la méthode de MM. Sokoloff et Latschinoff (t. XXIII, p. 278), donnent par l'alcool un précipité de di- et de triacétonamine. Le liquide filtré, privé d'alcool par la distillation, sursaturé par la soude et agité avec de l'éther, cède à celui-ci un mélange de bases dont une partie distille lorsqu'on fait bouillir le résidu éthéré avec de l'eau. L'eau entraîne une huile qui renferme de la déhydrotriacétonamine et de l'oxyde de mésityle. On sépare ce dernier en combinant la déhydrotriacétonamine à l'acide chlorhydrique. Cette base est ensuite convertie en chloroplatinate, qui est très-peu soluble. (Les eaux-mères de ce sel fournissent, par la concentration, un résidu sirupeux brun, soluble dans l'alcool, et qui n'a pu être examiné.)

Décomposé par l'hydrogène sulfuré, le chloroplatinate de déhydrotriacénamine, en suspension dans l'eau, fournit une solution jaune qui laisse par l'évaporation le chlorhydrate de cette base sous la forme d'une masse cristalline brune, déliquescente.

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 203.
(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 276.

La déhydrotriacétonamine, mise en liberté par la soude, est une huile brune, soluble dans l'éther. La solution éthérée est déshydratée par la potasse fondue, filtrée et distillée. Après le départ de l'éther, le thermomètre monte à 158° et il distille une huile jaune, qui brunit rapidement à l'air. Il reste un résidu semi fluide brun. Le liquide distillé fut analysé après rectification, et l'analyse démontra que la déhydrotriacétonamine s'oxyde à l'air, car le déficit de carbone est beaucoup plus considérable si l'on n'analyse le produit qu'après 24 heures.

L'oxalate neutre de déhydrotriacétonamine est également très-altérable à l'air ; ce sel est soluble dans l'eau et l'éther le précipite de sa solution aqueuse, mais ce sel précipité présente une consistance d'extrait. Il en est de même de l'oxalate acide.

On voit, par ce qui précède, que la déhydrotriacétonamine est une base extrêmement altérable, et que toutes les opérations nécessaires pour sa préparation et sa purification doivent être faites à l'abri de l'air.

Sur une sixième base acétonique ; par M. W. HEINTZ (1).

Dans la purification du chloroplatinate de déhydrotriacétonamine (voir la note précédente) par cristallisation dans l'eau bouillante, ce sel, qui se dépose en croûtes cristallines par le refroidissement, est recouvert de paillettes hexagonales, d'un jaune d'or, faciles à isoler. On les a purifiées par une nouvelle cristallisation, puis soumises à l'analyse (l'auteur n'en a eu d'abord que 0gr,0848). Celle-ci a donné une quantité de platine et d'hydrogène correspondant au chloroplatinate de *déhydrodiacétonamine*. Cette première opération, effectuée seulement sur une portion du produit distillé avec l'eau, fut répétée sur le tout, en opérant séparément sur l'huile et sur le liquide aqueux. C'est ce dernier qui fournit principalement le chloroplatinate en paillettes. L'auteur est porté à penser que la base de ce sel est la déhydrodiacétonamine $C^{6}H^{11}Az$.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 283.

Sur les bases alcooliques dérivées de la di- et de la triacétonamine par hydrogénation; par **M. W. HEINTZ** (1).

L'hydrogénation des bases acétoniques doit conduire et conduit en effet à des bases alcooliques, c'est-à-dire des combinaisons renfermant à la fois un groupe AzH^2 et un groupe OH. Cette hydrogénation semblait ne pouvoir se faire, pour la diacétonamine, qu'en solution acide, à cause de la facilité avec laquelle elle se dédouble en AzH^3 et oxyde de mésityle lorsqu'elle est mise en liberté par un alcali. L'emploi du zinc et d'un acide produit bien une réaction, mais celle-ci est très-limitée et le produit obtenu est difficile à isoler. Cependant, avec certaines précautions, on peut effectuer l'hydrogénation de la diacétonamine en solution alcaline par l'amalgame de sodium.

On dissout le chlorhydrate de diacétonamine dans l'alcool étendu d'ammoniaque aqueuse, dans un ballon muni d'un tube de dégagement, de manière à pouvoir observer la rapidité du dégagement d'hydrogène. On ajoute alors l'amalgame de sodium en commençant par un amagalme pauvre en sodium, et l'on s'arrange toujours pour n'avoir qu'un faible dégagement de gaz. La quantité totale de sodium nécessaire est égale au poids du chlorhydrate de diacétonamine. Lorsque la liqueur devient trop chargée en soude, la réduction de la diacétonamine est plus difficile, aussi faut-il étendre vers la fin la solution d'alcooi ammoniacal.

L'auteur donne à la base produite le nom de *diacétonalcamine*, et à celle que fournit de même facilement la triacétonamine, celui de *triacétonalcamine*. Il représente la structure de la première de ces bases par la formule suivante qui montre que l'hydrogène s'est porté sur le groupe acétonique CO de la diacétonamine :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ CHOH \\ CH^2 \\ CH^3.C.CH^3 \\ AzH^2 \end{array} \quad \text{(diméthylisoxypropylcarbinami ne ou diacétonalcamine).}$$

Diacétonalcamine et combinaisons. — Pour retirer la diacétonalcamine de la solution alcaline où elle s'est produite, on neutralise celle-ci par l'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie, on reprend le résidu par l'alcool et on traite la solution alcoolique par un excès de chlorure platinique. On lave le précipité à l'alcool

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIII, p. 290.

et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante. Le *chloroplatinate de diacétonalcamine* $(C^6H^{12}(OH)AzH^2HCl)^2PtCl^4$ cristallise par la concentration en cristaux assez volumineux. Ce sel est soluble dans l'eau bouillante, moins soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool bouillant; mais l'alcool absolu, contenant HCl, le dissout abondamment à chaud et l'abandonne en cristaux très-nets par le refroidissement. Ses cristaux appartiennent au type anorthique; l'auteur en donne la description, suivant M. Lüdecke.

Chlorhydrate de diacétonalcamine $C^6H^{12}(OH)AzH^2.HCl$. — On décompose le chloroplatinate, en solution aqueuse, par H^2S, et l'on évapore la solution à consistance sirupeuse; le résidu se prend lentement, au-dessus de l'acide sulfurique, en une masse cristalline. Ce sel est aussi très-soluble dans l'alcool et incristallisable dans ce liquide.

Diacétonalcamine. — Cette base se sépare sous forme oléagineuse par l'addition de soude concentrée à la solution aqueuse du chlorhydrate. La solution éthérée de cette huile, séchée sur la potasse fondue, l'abandonne par l'évaporation sous la forme d'un liquide incolore, un peu visqueux, soluble dans l'eau, dans l'alcool et distillant sans décomposition à 174-175°. Cette stabilité permet de l'isoler directement du produit brut de la réaction, sans l'emploi du chlorure de platine. Son analyse a conduit à la formule brute $C^6H^{15}AzO$.

Conservée longtemps, cette base attire l'acide carbonique de l'air et laisse déposer de petites aiguilles solubles dans l'eau et faisant effervescence avec les acides. Elle est assez volatile à la température ordinaire pour donner des fumées blanches en présence d'une goutte d'acide chlorhydrique.

La diacétonalcamine possède une odeur ammoniacale, rappelant en même temps celle de l'oxyde de mésityle; sa saveur est piquante et un peu aromatique.

Oxalate neutre. — La solution de la base, neutralisée exactement par l'acide oxalique, fournit par l'évaporation un résidu cristallin soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. La solution aqueuse abandonne par l'évaporation lente des cristaux microscopiques, tabulaires ou prismatiques.

La solution alcoolique fournit par le refroidissement des cristaux aciculaires à réaction alcaline; la solution refroidie laisse par l'évaporation un résidu cristallin, à réaction acide; c'est un

mélange d'oxalate neutre et d'oxalate acide. Les cristaux à réaction alcaline constituent l'oxalate neutre $(C^6H^{15}AzO)^2.C^2H^2O^4$.

Oxalate acide. — Il se produit par l'addition d'acide oxalique au sel neutre, et se dépose par le refroidissement de sa solution aqueuse bouillante en cristaux tabulaires qui ont pour composition $C^6H^{15}AzO.C^2H^2O^4+H^2O$. Ce sel présente les mêmes relations de solubilité que l'oxalate acide de diacétonamine.

Carbonate de diacétonalcamine. — On l'obtient sous la forme d'un précipité blanc par le passage d'un courant de CO^2 à travers une solution éthérée de diacétonalcamine. Ce précipité est soluble dans l'eau, et la solution abandonne, par l'évaporation, des cristaux lamellaires et des aiguilles, imprégnées de base libre. L'auteur présume que le précipité est un carbodiacétonalcaminate de diacétonalcamine qui, sous l'influence de l'eau, se dédouble en carbonate de diacétonalcamine et en base libre.

Hydrogénation de la triacétonamine. — Le produit de la réaction de l'amalgame de sodium, neutralisé par HCl et chauffé jusqu'à expulsion de l'alcool, donne par l'addition de soude une base liquide à chaud et qui se concrète par le refroidissement. Si l'on agite le tout avec de l'éther, celui-ci dissout ce produit, mais en même temps il provoque la séparation d'une matière pulvérulente qui se réunit en grande partie à la surface de séparation des deux liquides.

La partie soluble est la triacétonalcamine qui sera décrite plus loin. Le produit insoluble est une base que l'auteur désigne provisoirement sous le nom de *pseudotriacétonalcamine* et qui, redissoute dans HCl étendu, se sépare par l'addition d'un faible excès de soude sous la forme d'un précipité cristallin formé de petites aiguilles.

Pseudotriacétonalcamine. — Cette base est peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très-soluble dans l'alcool chaud et cristallisable par le refroidissement. Sa réaction est alcaline. Elle fond à 180° et se sublime lentement. Sa solution chlorhydrique est précipitée par la soude, mais non par l'ammoniaque. Son azotate est peu soluble.

Son chloroplatinate cristallise dans le système orthorhombique (Lüdecke) et sa composition est représentée par la formule

$$(C^9H^{19}AzO.HCl)^2PtCl^4+5H^2O.$$

Cette base résulte peut-être, de l'hydrogénation de l'isotriacétonamine mélangée à la triacétonamine.

Chlorhydrate de triacétonalcamine. — Il est peu soluble dans l'alcool froid et cristallise facilement par le refroidissement de sa solution alcoolique bouillante; on le sépare ainsi facilement de l'excès possible de triacétonamine. Ce sel cristallise dans l'alcool en aiguilles ou en tables quadratiques; sa solution aqueuse l'abandonne par l'évaporation en cristaux assez volumineux qui sont anhydres. Chauffé, ce sel se sublime lentement vers 200° en aiguilles; chauffé plus fort, il brunit et se décompose.

Le chloroplatinate se dépose en aiguilles de la solution aqueuse du chlorhydrate additionnée de chlorure de platine, d'alcool et d'une certaine quantité d'éther. Si ce dernier est ajouté en trop grande quantité (1 $^1/_2$ fois le volume de l'alcool), on précipite le chlorhydrate incolore et non le chloroplatinate.

Triacétonalcamine $C^9H^{19}AzO$.—Elle se sépare par l'addition d'un excès de potasse caustique à la solution aqueuse du chlorhydrate et fond en partie si l'on fait bouillir le mélange. On la sépare par l'éther, qui doit être employé en assez grande quantité.

Sa solution éthérée l'abandonne par l'évaporation en tables rhomboïdales ou hexagonales. On peut aussi filtrer, sur l'amiante, le produit précipité par un excès de potasse, redissoudre le précipité dans un peu d'eau et faire cristalliser la solution aqueuse dans le vide, sur des fragments de soude caustique. On peut laver les cristaux avec de l'ammoniaque concentrée dans laquelle ils sont peu solubles.

Si l'on sature de gaz ammoniac sa solution aqueuse concentrée, elle se précipite en grains cristallins blancs.

La triacétonalcamine est très-soluble dans l'eau bouillante et la solution reste en sursaturation par le refroidissement. L'addition d'un cristal provoque alors le dépôt d'octaèdres microscopiques, réguliers en apparence quoique appartenant sans doute au type quadratique. La triacétonalcamine présente une saveur d'abord douceâtre, puis un peu brûlante; elle est inodore à froid, douée d'une faible odeur caractéristique à chaud. Elle fond à 128°,5 et commence déjà à se sublimer vers 100°. Les cristaux déposés par l'évaporation de la solution aqueuse sont hydratés, mais le dosage de l'eau de cristallisation n'est pas possible directement à cause de la volatilité des cristaux.

La triacétonamine ne se combine pas à l'acide carbonique.

Elle se dissout dans l'acide azotique en donnant un sel qui cristallise en aiguilles par l'évaporation.

Le *chloroplatinate* $(C^9H^{19}AzO.HCl)^2PtCl^4$ est soluble dans l'eau peu soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther. Sa solution aqueuse l'abandonne en agrégations sphéroïdales de cristaux confus.

On l'obtient cristallisé, comme on l'a vu plus haut, en ajoutant à sa solution aqueuse de l'alcool et de l'éther. L'alcool chargé d'acide chlorhydrique le dissout facilement à chaud, mais par le refroidissement, on obtient des cristaux incolores de chlorhydrate.

Sur un chloroplatinate renfermant deux bases différentes; par M. W. HEINTZ (1).

L'auteur décrit un chloroplatinate double de triacétonamine et triacétonalcamine $\left.\begin{matrix}C^9H^{17}AzO.HCl\\C^9H^{19}AzO.HCl\end{matrix}\right\}PtCl^4$, obtenu d'abord accidentellement en transformant en chloroplatinate la triacétonamine incomplétement réduite par l'amalgame de sodium. Il l'a obtenu directement en transformant en sel platinique un mélange équivalent de chlorhydrate de triacétonamine et de chlorhydrate de triacétonalcamine. Le chloroplatinate double cristallise en tables quadratiques et le mélange ne fournit ni les aiguilles caractéristiques du chloroplatinate de triacétonamine ni les agrégations sphéroïdales du sel de triacétonalcamine. Quant à l'analyse, l'examen des formules de ces deux chloroplatinates suffit pour montrer qu'elle est incapable de donner une indication précise.

Sur les acides de l'essence de camomille romaine; par M. R. FITTIG (2).

M. Demarçay a annoncé que l'acide angélique donne avec le brome le même produit d'addition que l'acide méthylcrotonique et que la distillation du dibromure d'acide angélique fournit son isomère l'acide méthylcrotonique. Les recherches de l'auteur faites avec la collaboration d'un de ses élèves, M. Kopp, tendraient

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 317.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1195.

d'abord à montrer qu'il n'existe pas d'acide angélique fusible à 45° et distillant à 191°. La distillation de l'essence de camomille fractionnée de 3 en 3 degrés a donné de 181 à 184° et de 184 à 187° des portions qui fournissent de beaux cristaux par le refroidissement.

La portion de 187 à 190° reste au contraire parfaitement liquide, tandis que les portions de 190 à 200° fournissent de nouveau des cristaux. Les cristaux fournis par les premières portions sont différents de ces derniers. Les premiers fondent à 45-45°,5 et distillent à 185°; les autres fondent à 64-65° et distillent exactement à 198°,5. Leur composition est la même, soit $C^5H^8O^2$.

Les auteurs réservent pour les premiers le nom d'*acide angélique;* quant aux seconds, il pensent qu'ils sont identiques avec l'acide tiglique de M. Geuther et peut-être avec l'acide méthylcrotonique de M. Duppa. Ces deux acides existant dans l'essence de camomille, la transformation isomérique annoncée par M. Demarçay ne paraît pas fondée.

Indépendamment de ces deux acides isomériques, l'essence de camomille romaine en contient un autre, distillant vers 160°, qui est peut-être identique avec l'acide méthacrylique.

Sur l'acide angélique; par M. E. DEMARÇAY (1).

La note précédente de M. Fittig a conduit l'auteur à répéter ses premières expériences (2) qu'il a trouvées parfaitement exactes.

De plus, il a reconnu que le seul acide solide contenu dans l'essence de camomille est l'acide angélique fusible à 45° et que l'acide isomère fusible à 64° résulte de l'action de la chaleur sur l'acide angélique. Cette transformation est complète par une ébullition de 10 heures au réfrigérant ascendant ou par l'action d'une température de 300° pendant deux heures en tubes scellés. L'acide sulfurique concentré opère la même transformation isomérique à 100°.

L'acide angélique cristallise dans le type clinorhombique; son isomère, dans le type triclinique.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 906.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1400.

L'auteur représente l'acide angélique par la formule

$$CH^3-\overset{\overset{\displaystyle CO^2H}{|}}{C}H-CH=CH^2$$

qui rend très-bien compte de sa transformation isomérique et de ses autres réactions.

Quant à l'acide liquide qui accompagne l'acide angélique et que M. Fittig pense être identique à l'acide méthacrylique, l'auteur fait remarquer que la proportion des divers acides de l'essence de camomille varie beaucoup avec les récoltes. L'essence examinée par lui ne contenait que fort peu d'acide liquide, qui paraissait être de l'acide valérianique. Enfin, il fait remarquer que la saponification des éthers de l'essence de camomille ne lui a jamais fourni que les alcools amylique et butyliqûe, fait également mis en doute par M. Fittig.

Sur le chlorure margarique et sur ses dérivés; par M. A. VILLIERS (1).

Le *chlorure margarique* $C^{16}H^{31}ClO$ a été préparé par l'action de PCl^5 sur le margarate de sodium. La réaction commence à froid; lorsqu'on chauffe ensuite, la masse se prend en gelée. Pour la maintenir liquide, il est bon d'ajouter de temps en temps un peu de benzine sèche. La réaction terminée, on dissout le produit dans la benzine bouillante, on filtre à chaud et l'on évapore la benzine dans un courant de gaz carbonique sec. Le chlorure de margaryle reste, coloré en brun par des matières étrangères.

Le chlorure de margaryle fond vers 50°; l'eau froide ne le décompose que lentement, mais l'eau chaude le dédouble en HCl et acide margarique.

Anhydride margarique. — Il se produit par l'action du chlorure de margaryle sur le margarate de sodium sec vers 150°. On reprend par la benzine bouillante, on filtre et l'on chasse la benzine par distillation. C'est une masse blanche et cassante, fusible vers 64°.

Chlorhydro-dimargarine $C^3H^2(HCl)(C^{16}H^{32}O^2)^2$. — On chauffe le chlorure margarique avec $^1/_2$ équivalent de glycérine sèche. Il se produit en même temps un peu de monomargarine. On isole ces glycérides en traitant successivement le produit par l'eau, par

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 901.

eur a annoncé que la quercite fournit de la benzine par de l'acide iodhydrique. Il se produit en même temps un uileux iodé, qu'une action plus complète de l'acide iodhy- convertit en hydrure d'hexyle C^6H^{14}, bouillant vers 65°. ı, indépendamment du liquide iodé, l'auteur a trouvé de la e $C^6H^4O^2$ et du *phénol* dans les produits secondaires de la n de l'acide iodhydrique sur la quercite. La quinone, ainsi ydroquinone, se forme du reste aussi par les réactions qui nent naissance en partant de l'acide quinique. La quer- re donc une grande analogie avec ce dernier et forme en e sorte le trait d'union entre la série grasse et la série ique. L'auteur représente la quercite et l'acide quinique formules

$$C^6H^2(OH^2)^5 \quad \text{et} \quad C^6H^2(OH^2)^4CH^2O^2,$$

ourrait aussi écrire

$$C^6H^7(OH)^5 \quad \text{et} \quad C^6H^7(OH)^4CO^2H.$$

rammes de quercite, traités par 1 kilogramme environ iodhydrique, ont donné 4^{cc} de benzine ; 1 gramme de phé- corps acides dissous par l'éther ; 2 grammes de quinone et quinone ; 1 gramme d'autres quinones et congénères ; me de produits iodés volatils transformables en C^6H^{14}.

modifications de l'acide élaïomargarique produites par la lumière et par la chaleur ; par M. S. CLOEZ (2).

ile d'*Elaeococca vernicia* renferme, à l'état de glycéride

L'auteur représente l'acide angélique par la formule

$$\begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ CH^3\text{-}CH\text{-}CH = CH^2 \end{array}$$

qui rend très-bien compte de sa transformation isomérique et de ses autres réactions.

Quant à l'acide liquide qui accompagne l'acide angélique et que M. Fittig pense être identique à l'acide méthacrylique, l'auteur fait remarquer que la proportion des divers acides de l'essence de camomille varie beaucoup avec les récoltes. L'essence examinée par lui ne contenait que fort peu d'acide liquide, qui paraissait être de l'acide valérianique. Enfin, il fait remarquer que la saponification des éthers de l'essence de camomille ne lui a jamais fourni que les alcools amylique et butyliqûe, fait également mis en doute par M. Fittig.

Sur le chlorure margarique et sur ses dérivés; par M. A. VILLIERS (1).

Le *chlorure margarique* $C^{16}H^{31}ClO$ a été préparé par l'action de PCl^5 sur le margarate de sodium. La réaction commence à froid; lorsqu'on chauffe ensuite, la masse se prend en gelée. Pour la maintenir liquide, il est bon d'ajouter de temps en temps un peu de benzine sèche. La réaction terminée, on dissout le produit dans la benzine bouillante, on filtre à chaud et l'on évapore la benzine dans un courant de gaz carbonique sec. Le chlorure de margaryle reste, coloré en brun par des matières étrangères.

Le chlorure de margaryle fond vers 50°; l'eau froide ne le décompose que lentement, mais l'eau chaude le dédouble en HCl et acide margarique.

Anhydride margarique. — Il se produit par l'action du chlorure de margaryle sur le margarate de sodium sec vers 150°. On reprend par la benzine bouillante, on filtre et l'on chasse la benzine par distillation. C'est une masse blanche et cassante, fusible vers 64°.

Chlorhydro-dimargarine $C^3H^2(HCl)(C^{16}H^{32}O^2)^2$. — On chauffe le chlorure margarique avec $^1/_2$ équivalent de glycérine sèche. Il se produit en même temps un peu de monomargarine. On isole ces glycérides en traitant successivement le produit par l'eau, par

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 901.

l'éther et par la chaux. On les sépare l'une de l'autre par l'éther bouillant : la margarine se dépose en majeure partie en grains mamelonnés, par le refroidissement. Le chlorhydro-dimargarine reste ensuite sous la forme d'une masse cassante, fusible vers 44°.

Recherches sur la quercite; par M. L. PRUNIER (1).

L'auteur a annoncé que la quercite fournit de la benzine par l'action de l'acide iodhydrique. Il se produit en même temps un corps huileux iodé, qu'une action plus complète de l'acide iodhydrique convertit en hydrure d'hexyle C^6H^{14}, bouillant vers 65°.

Enfin, indépendamment du liquide iodé, l'auteur a trouvé de la *quinone* $C^6H^4O^2$ et du *phénol* dans les produits secondaires de la réaction de l'acide iodhydrique sur la quercite. La quinone, ainsi que l'hydroquinone, se forme du reste aussi par les réactions qui lui donnent naissance en partant de l'acide quinique. La quercite offre donc une grande analogie avec ce dernier et forme en quelque sorte le trait d'union entre la série grasse et la série aromatique. L'auteur représente la quercite et l'acide quinique par les formules

$$C^6H^2(OH^2)^5 \quad \text{et} \quad C^6H^2(OH^2)^4CH^2O^2,$$

qu'on pourrait aussi écrire

$$C^6H^7(OH)^5 \quad \text{et} \quad C^6H^7(OH)^4CO^2H.$$

16 grammes de quercite, traités par 1 kilogramme environ d'acide iodhydrique, ont donné 4cc de benzine ; 1 gramme de phénol et corps acides dissous par l'éther ; 2 grammes de quinone et d'hydroquinone; 1 gramme d'autres quinones et congénères; 1 gramme de produits iodés volatils transformables en C^6H^{14}.

Sur les modifications de l'acide éléomargarique produites par la lumière et par la chaleur; par M. S. CLOEZ (2).

L'huile d'*Elæococca vernicia* renferme, à l'état de glycéride, 72 % d'un acide fusible à 48°, l'*acide éléomargarique* (précédemment nommé acide margarolique par l'auteur; *Voy.* t. XXVI,

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 903.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 943.

p. 286). Cette glycéride possède la propriété curieuse de se solidifier sous l'influence de la lumière, sans changer de composition. La composition de l'acide lui-même, séché à 110° dans un courant d'hydrogène, est $C^{17}H^{30}O^2$ (et non $C^{17}H^{30}O^3$). C'est un corps non saturé, qui attire rapidement l'oxygène de l'air.

Lorsqu'on expose à la lumière la solution éthérée ou sulfocarbonique d'acide élaeomargarique, et qu'on évapore ensuite le dissolvant dans un courant d'hydrogène, il reste un acide fusible à 71°, mélangé d'une petite quantité d'un acide liquide. Avec une solution alcoolique saturée à froid, cette transformation s'effectue rapidement et se manifeste par la production de cristaux lamellaires qui remplissent le liquide. Séché à 110° dans un courant d'hydrogène, cet acide que l'auteur nomme *acide élæostéarique* possède la composition de l'acide élaeomargarique. Il est contenu à l'état de glycéride dans l'huile d'*Elæococca* conservée au soleil.

Lorsqu'on cherche à obtenir par synthèse les glycérides des acides élæomargarique et élæostéarique, on n'obtient que des corps gras neutres qui restent liquides et qui ne fournissent plus les acides primitifs par la saponification.

Chauffés seuls dans des tubes contenant de l'hydrogène, ces acides se transforment en acides gras solides. Cette transformation, qui commence déjà à 125°, est complète après 20 heures à 175-180°. Le poids de l'acide ne change pas.

L'auteur nomme l'acide liquide *acide élæolique;* cet acide est celui qui se forme aussi en petite quantité par l'action de la lumière sur l'acide élæomargarique.

Sur la fermentation de la glycérine; par M. Alb. FITZ (1).

D'après Redtenbacher, la glycérine fermente lentement sous l'influence de la levûre de bière, en fournissant de l'acide propionique. Mais suivant M. Hamel Roos et suivant M. Armstrong (t. XXVI, p. 284), cette assertion n'est pas fondée et la glycérine ne fermente pas par la levûre de bière. M. Berthelot a obtenu de l'alcool en abandonnant à la fermentation à 40° un mélange de glycérine, de craie, de caséine et d'eau; mais la majeure partie de la glycérine reste inaltérée (2).

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1348.
(2) *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. L, p. 346.

L'auteur a maintenu à 40° un mélange de 100 p. de glycérine pure, de 2000 p. d'eau, 1 p. de phosphate de potassium, 0,5 de sulfate de magnésium, 2 p. de pepsine et 20 p. de craie, additionné d'une trace de schizomycète. Celui-ci augmente rapidement et après deux jours la fermentation est très-active, elle est terminée après dix jours; il se dégage de l'hydrogène et de l'acide carbonique. Quant aux autres produits, ils sont formés d'alcool butylique normal et d'acide butyrique normal (12,3 °/₀ de butyrate calcique pour 100 de glycérine). L'alcool ordinaire n'apparaît qu'en petite quantité, ainsi qu'un acide gras supérieur, sans doute de l'acide caproïque.

La glycérine ne fermente pas sous l'influence du *Mucor racemosus*, qui se développe dans le liquide aussi longtemps que celui-ci tient de l'oxygène en dissolution et qui provoque la combustion mais non la fermentation de la glycérine. Si cette dernière est très-concentrée, elle tue le ferment en agissant comme déshydratant.

Sur les dérivés de l'asparagine; par **M. J. GUARESCHI** (1).

L'auteur a reconnu que le dérivé qu'il a décrit antérieurement (t. XXV, p. 463) est identique avec celui obtenu par M. Grimaux et que sa composition se représente par la formule

$$C^3H^7Az^3O^3 = \underset{\text{Asparagine.}}{C^4H^8Az^2O^3} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O} - (AzH^3.H^2O).$$

Cette *malyluramide* se transforme par l'action de l'acide chlorhydrique en acide *malylurèique* $C^5H^6Az^2O^4$, qui se produit aussi directement par l'action de l'urée sur l'acide aspartique à 125-130°.

Le sel d'argent de cet acide a toujours accusé à l'analyse un déficit de 1,4 à 1,6 °/₀ d'argent. Le sel de baryum renferme

$$(C^5H^5Az^2O^4)^2Ba + 4H^2O.$$

D'après Plisson et Henry, le chlore, le brome et l'iode sont sans action sur l'asparagine. Cette assertion n'est pas fondée. Le brome agit énergiquement sur l'asparagine en suspension dans l'eau; il se dégage HBr et CO^2 et la solution renferme, outre un peu de bromoforme, du bromure d'ammonium et de la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1435. — Corresp. italienne.

re- et de la TRIBROMACÉTAMIDE. On enlève ces dernières par l'éther et l'on fait cristalliser le résidu de la solution éthérée dans l'eau bouillante; la tribromacétamide (fusible à 120-121°) se dépose en premier lieu, et les eaux-mères, additionnées d'ammoniaque, abandonnent la dibromacétamide après 24 heures. Cette dernière fond à 156-157°; l'une et l'autre se subliment sans décomposition.

La potasse bouillante dédouble rapidement la tribromacétamide en bromoforme, ammoniaque et carbonate de potassium.

La formation de ces deux dérivés bromés de l'acétamide a lieu suivant les équations :

$$C^4H^8Az^2O^3 + 3Br^2 = C^2H^3Br^2AzO + 3HBr + AzH^4Br + CO^2$$
$$C^4H^8Az^2O^3 + 4Br^2 = C^2H^2Br^3AzO + 4HBr + AzH^4Br + CO^2.$$

L'auteur admet que la formule $CO.OH\text{-}CHAzH^2\text{-}CH^2\text{-}COAzH^2$ rend le mieux compte des réactions de l'asparagine.

L'auteur indique les solubilités suivantes de l'asparagine et de l'acide aspartique dans l'eau:

1 p. asparagine se dissout à	0°	10°5	28°	40°	50°	78	100°
dans eau.....	105p,3	55,9	28,3	17,5	11,1	3,6	1,89
1 p. ac. aspartique se dissout à.....	0°	10°	20°	30°	45°	60	100°
dans eau.....	376p,3	256,4	222,2	149,9	89,8	57,4	18,6

Sur la fermentation alcoolique; par M. Alb. FITZ (1).

Les expériences portent sur la fermentation du sucre de lait et de l'inuline sous l'influence du *Mucor racemosus* et du *Mucor mucedo*.

Voici les résultats observés :

Le *Mucor racemosus* se développe dans une solution de sucre de lait, mais il n'en provoque pas la fermentation.

Le sucre de lait interverti par l'acide sulfurique fermente facilement.

Le ferment est incapable d'intervertir le sucre de lait.

L'inuline ne fermente pas sous l'influence du *Mucor racemosus;* mais celui-ci fait fermenter la lévulose qui en dérive.

Quantités d'alcool produites par la fermentation du moût. —

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1358.

la production d'alcool est environ trois fois plus forte par le *Mucor racemosus* que par le *Mucor mucedo*.

Dérivés de l'alcool amylique de fermentation ; par M. BALBIANO (1).

L'auteur a reconnu que l'alcool amylique inactif contenu dans l'alcool de fermentation est identique avec celui qu'on obtient en transformant successivement l'alcool butylique de fermentation en cyanure de butyle, acide valérique, aldéhyde valérique et alcool amylique. Le sulfamylate de baryum obtenu avec cet alcool renferme $2H^2O$; 100 grammes d'eau dissolvent $9^{gr},7$ de ce sel à 10°. L'alcool inactif lui-même se dissout à 13-14° dans 50 parties d'eau, et la solution se trouble lorsqu'on la chauffe à 50°.

Chauffé seul, ou avec 3 °/₀ d'eau, à 250°, cet alcool reste inactif. Voici la densité à 0° et le point d'ébullition de quelques dérivés de cet alcool :

	Densité.	P. d'ébull.	Pression.
Alcool inactif.....	0,8238	131°,4	747mm
Chlorure d'amyle.....	0,8928	98°,9	734
Bromure d'amyle.....	1,2358	120°,4	745
Acétate d'amyle.....	0,8838	138°,6	714
Valérate d'amyle.	0,8700	190°,3	748

Le valérate d'amyle avait été obtenu par l'oxydation directe de l'alcool. L'acide valérique séparé de cet éther bouillait à 174°1 (pression de 724mm).

L'auteur a reconnu, contrairement aux assertions de M. Backhowen, et conformément à celles de M. Le Bel, que l'alcool amylique lévogyre est converti en alcool inactif par l'action de la soude bouillante, mais que jamais il ne se produit ainsi d'alcool droit, qu'on parte de l'alcool gauche ou de l'alcool inactif.

Sur la réduction de la lévulose; par M. H.-D. KRUSEMANN (2).

M. Linnemann a, comme on sait, transformé le sucre interverti en mannite, par l'amalgame de sodium. Cette transformation a été confirmée par divers auteurs, notamment par M. Bouchardat, qui

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1437 et 1692. — Corr. ital.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1465.

l'a réalisée à l'aide de la glucose. L'auteur a entrepris des expériences semblables avec la lévulose pure, préparée par l'inuline. La mannite obtenue est identique avec celle dérivée de la glucose, et cette identité a été vérifiée sur son dérivé nitrique et sur l'iodure d'hexyle produit par l'action de l'acide iodhydrique.

Dosage de l'azote nitrique dans les substances organiques. Composition chimique de divers cotons-poudres (coton comprimé d'Abel, papier-collodion, collodion); par **MM. P. CHAMPION et H. PELLET** (1).

Les auteurs dosent l'azote dans le coton-poudre, la nitroglycérine, etc., en réduisant ces corps par le sulfate ferreux (sulfate de fer et d'ammoniaque) et mesurant le gaz dégagé, ou bien titrant par le permanganate la quantité de sulfate ferreux non transformée en sulfate ferrique.

L'analyse complète du coton-poudre comprimé d'Abel les a conduits à la formule $C^{24}H^{30}O^{5}$, $5Az^{2}O^{5}$ et non à celle de la trinitrocellulose $C^{12}H^{14}O^{7},Az^{2}O^{5}$. Du coton azotique préparé par les auteurs, ainsi que le collodion russe, ont conduit au même résultat. Quant au papier pyroxylé, ils lui assignent la formule $C^{12}H^{18}O^{9}Az^{2}O^{5}$.

Sur la composition du coton-poudre; par **M. F.-A. ABEL** (2).

A l'occasion de la note précédente, l'auteur fait remarquer qu'il a assigné la formule de la trinitrocellulose, non au coton-poudre comprimé préparé suivant sa méthode, mais au coton-poudre le plus explosible, obtenu suivant les procédés de Schœnbein et de Lenk et purifié par un lavage avec de l'éther et de l'alcool.

Le coton-poudre fabriqué en grand est toujours un mélange de trinitrocellulose et, en proportions variables :

a) De produits (s'élevant jusqu'à 1 %) dérivés des substances grasses ou résineuses qui accompagnent la fibre de coton ;

b) De 4 à 5 % de cellulose ayant échappé à l'action des acides;

c) De matières minérales (jusqu'à 0,5 %) ;

d) De produits nitrés (s'élevant à 12 %) moins explosibles que

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 707.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1011.

la trinitrocellulose, *solubles dans les mélanges d'alcool et d'éther.*

Voici la composition élémentaire d'un coton-poudre, fabriqué à Walskam-Abbey.

Carbone.....	25,64	25,73
Hydrogène.....	2,76	2,77
Azote...	12,93	12,98
Cendres.....	0,36	»
Oxygène.....	58,31	58,52

La seconde colonne indique la composition après déduction des cendres.

Cet échantillon était composé de 85 °/₀ de trinitrocellulose, 10 °/₀ de produits solubles dans l'alcool et l'éther (composition voisine de celle de la dinitrocellulose) et environ 5 °/₀ de cellulose non attaquée.

Nouveau mode de formation de l'azobenzide; par **MM. R. ANSCHUETZ et G. SCHULTZ** (1)

On ne connaît que deux dérivés diamidés du diphényle, sur douze que fait prévoir la théorie : ce sont la benzidine et la diphényline. Dans la benzidine, chaque groupe benzique contient un reste AzH^2 dans la position *para*, par rapport à la soudure des deux groupes. Quant à la diphényline, on n'a d'indication que sur la position d'un des restes AzH^2 qui occupe de même la position *para*.

Les auteurs se sont proposé d'essayer la synthèse des diamidodiphényles isomériques, les uns, par l'action du sodium sur un mélange de bromobenzine et des diverses diamidobromobenzines ; les autres, par l'action du sodium sur les bromanilines. L'idée n'est pas nouvelle, car M. Glaser a pensé avoir obtenu la benzidine par l'action du sodium sur la bromaniline *para* (fusible à 63°). En répétant cette expérience, les auteurs ont obtenu non la benzidine $C^{12}H^8(AzH^2)^2$, mais l'*azobenzide* $C^{12}H^{10}Az^2$. Cette expérience n'infirme pas celle de Glaser, car la réaction peut donner lieu à de l'hydrazobenzide $C^{12}H^{12}Az^2$ qui, comme on le sait, peut se transformer en benzidine sous l'influence des acides ;

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1398.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, 1866, p. 310.

or, M. Glaser a isolé sa benzidine sous forme de sulfate, après avoir repris le produit de la réaction par l'acide sulfurique.

Sur les dérivés azoïques iodés et bromés de la benzine; par M. S. GABRIEL (1).

Dérivés de la métabromonitrobenzine (fusible à 56°). — On a fait bouillir dans un appareil à reflux un mélange de 63p de bromonitrobenzine, de 50p d'alcool à 90° et de 8p de potasse caustique. Le produit de la réaction, lavé à l'eau, a été soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant, puis dans l'acide acétique bouillant. On a obtenu ainsi l'*azoxydibromobenzine* (méta) $C^{12}H^{8}Br^{2}Az^{2}O$. Celle-ci cristallise en larges prismes jaunes, fusibles à 111-111°5, solubles, surtout à chaud, dans l'éther et dans l'acide acétique glacial, presque insolubles dans l'alcool, solubles dans la benzine, le sulfure de carbone, la nitrobenzine chaude. Elle se volatilise sans résidu sur la lame de platine. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur jaune à froid, rouge de sang à chaud.

L'ébullition prolongée de l'azoxydibromobenzine avec une solution alcoolique de sulfure ammonique la transforme en *hydrazodibromobenzine* (méta) $C^{12}H^{10}Br^{2}Az^{2}$, qui se précipite par l'addition d'eau et qui cristallise dans l'alcool bouillant faible en prismes compactes, rougeâtres, ou en amas de fines aiguilles. Ce corps fond à 107-109° ; il est soluble dans la benzine, l'éther, la nitrobenzine, l'alcool chaud, le sulfure de carbone.

M. Werigo a déjà signalé une hydrazodibromobenzine fusible à 110°, accompagnant un isomère fusible à 120° et produit par la réduction de l'azodibromobenzine fusible à 205°. Plus tard (t. XIX, p. 370), il n'a obtenu ainsi que l'hydrazodibromobenzine fusible à 130°, qui appartient à la série *para*.

Azodibromobenzine (*méta*) $C^{12}H^{8}Br^{2}Az^{2}$. — Elle se produit par l'ébullition de la solution alcoolique du corps précédent avec le chlorure ferrique. Elle forme des aiguilles feutrées, fusibles à 125°, peu solubles dans l'alcool bouillant, solubles dans la benzine et dans l'éther.

Métadibromobenzidine.— Cet isomère de l'hydrazodibromobenzine se produit par l'ébullition de cette dernière avec l'acide chlor-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1405.

hydrique. Elle forme de petits cristaux rhomboïdaux brillants, peu solubles dans l'alcool froid et dans le sulfure de carbone, assez solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther, la benzine et la nitrobenzine, fusibles à 151°,5-152°. Le chlorhydrate $C^{12}H^{10}Az^2Br^2$, 2HCl se précipite en lamelles blanches par l'addition de HCl concentré à sa solution chlorhydrique.

Dérivés de la para-iodonitrobenzine (fusible à 172°). — La paraiodonitrobenzine a été transformée en *parazoxydiiodobenzine* $C^{12}H^8I^2Az^2O$ par l'ébullition avec de la potasse alcoolique. L'azoxyiodobenzine cristallise en lames jaune-clair, fusibles à 199-199°,5, solubles dans le sulfure de carbone, la benzine et la nitrobenzine chaude, presque insolubles dans l'alcool froid, peu solubles dans l'alcool bouillant, dans l'acide acétique et dans l'éther.

Hydrazodiiodobenzine (*para*). — Lamelles ou aiguilles aplaties jaunâtres, obtenues par l'action du sulfure ammonique sur le corps précédent, en tubes scellés, à 100°. Elle est assez soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'alcool bouillant, l'acide acétique, la benzine. Elle fond au delà de 100° et noircit rapidement. Le chlorure ferrique (ainsi que le noir animal) la transforme en *azodiiodobenzine* (para) $C^{12}H^8I^2Az^2$, qui forme des lamelles rougeâtres, fusibles à 237°.

Ce composé se produit aussi lorsqu'on dissout l'azoxydiiodobenzine dans l'acide sulfurique concentré et chaud. La solution rouge abandonne par le refroidissement de longues aiguilles brunes, à reflets métalliques bleuâtres, tant qu'elles sont baignées par le liquide. L'addition d'eau à la solution sulfurique donne un précipité brun qui est identique avec l'azodiiobenzide ci-dessus, après cristallisation dans la benzine. Ce corps est peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique, soluble dans la benzine bouillante et dans CS^2.

Dérivés de la métaiodonitrobenzine (fusible à 56°). — Ils ont été obtenus comme les dérivés *para* précédents.

Azoxydiiodobenzide (*méta*) $C^{12}H^8I^2Az^2O$. — Aiguilles aplaties jaunes, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique, ainsi que dans la benzine, le sulfure de carbone et la nitrobenzine, complétement volatiles sur la lame de platine.

Hydrazodiiodobenzide (*méta*). — Agrégations cristallines sphéroïdales, fusibles à 89-90°, volatiles sans résidu sur la lame de

platine, facilement solubles dans les dissolvants ci-dessus. L'acide chlorhydrique en sépare de l'iode.

Azodiiodobenzide. — Belles aiguilles rouge-orange, fusibles à 150°, peu solubles dans l'alcool, très-solubles dans les autres dissolvants, surtout à chaud, volatiles sans résidu.

Sur quelques dérivés halogénés des nitrotoluènes isomériques; par M. C. WACHENDORFF (1).

Lorsqu'on soumet les nitrotoluènes à l'action du chlore ou du brome, à une température supérieure à 100°, il y a, dans la plupart des cas, substitution dans la chaîne latérale. Ainsi le paranitrotoluène, chauffé en tubes scellés à 125-130° avec du brome, fournit le *bromure de paranitrobenzyle*, composé fusible à 99-100° et cristallisant dans l'alcool bouillant en aiguilles feutrées et soyeuses ; il est soluble dans l'acide acétique, l'éther et l'alcool, qui l'abandonnent en tables par l'évaporation lente. Il irrite vivement la peau et les yeux.

Le *dibromure de paranitrobenzylène* s'obtient de même, avec un excès de brome. Il cristallise dans l'alcool bouillant en faisceaux de fines aiguilles ou en lamelles rectangulaires, fusibles à 82-82°,5. Il fait aisément la double décomposition avec les sels de sodium et d'argent.

Le dérivé *tribromé* paraît se former de même, à une température plus élevée; mais on n'a pas pu l'isoler, en raison de son instabilité.

Le *chlorure de paranitrobenzyle* se produit par l'action d'un courant lent de chlore sur le paranitrotoluène chauffé.

Il fond à 73° et est identique avec celui que MM. Beilstein et Geuther, ainsi que M. Grimaux, ont obtenu par la nitration du chlorure de benzyle.

L'auteur n'a pas pu pousser plus loin la substitution du chlore dans le groupe méthylique.

Si au lieu d'employer le chlore gazeux, on fait usage d'un composé abandonnant facilement du chlore, par exemple $SbCl^5$, la substitution a lieu dans le noyau benzique et l'on obtient le *méta-*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1345, et *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXV, p. 259.

chloroparanitrotoluène. Ce produit se dépose dans l'alcool bouillant en longs cristaux aciculaires, fusibles à 64-65°, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en aiguilles déliées par le refroidissement. Il est très-volatil avec la vapeur d'eau. L'oxydation le transforme en acide paranitrométachlorobenzoïque.

Le *métanitrotoluène*, traité à chaud par le brome, fournit le *bromure de métanitrobenzyle* et le *dibromure de métanitrobenzylène*. Le premier cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles ou en lamelles, fusibles à 57-58°. Le second cristallise en aiguilles microscopiques ; il fond à 101-102°.

Le dérivé tribromé n'a pas pu être obtenu, pas plus que le dérivé monochloré benzylique.

L'*orthonitrotoluène* se comporte tout autrement. Chauffé avec du brome à 100°, en tubes scellés, il ne donne que le dibromorthonitrotoluène, cristallisé en grandes tables. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant, ces dernières se transforment en petites aiguilles blanches, fusibles à 225-226° et sublimables.

L'auteur avait annoncé avoir obtenu le chlorure et le bromure d'orthonitrobenzyle (t. XXVI, p. 84); mais les composés qu'il avait obtenus appartiennent à la série *para* et provenaient d'un orthonitrotoluène impur.

Sur la préparation et les propriétés de l'indol et sur sa transformation en indigo bleu ; par MM. C. ENGLER et JANECKE (1).

La préparation de l'indol par l'indigo, aussi bien que par l'action du pancréas sur l'albumine, ne donne qu'un rendement très-faible. Les auteurs ont cherché à l'obtenir suivant les indications de M. W. Kühne, par l'action de la potasse sur l'albumine (t. XXV, p. 132), quoique, d'après M. Kühne lui-même, le produit obtenu ne soit peut-être qu'isomérique avec l'indol de l'indigo. Ils opéraient dans une capsule en tôle munie d'un rebord sur lequel s'adaptait un cône en tôle, qu'on lutait avec de l'argile et au sommet duquel se reliait un tube de verre conduisant les vapeurs dans un réfrigérant.

L'albumine du sang, ainsi que celle du blanc d'œuf, a fourni

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1411 et 1414.

ainsi 0,25 % de cristaux d'indol ; la caséine et le gluten n'en ont donné que 0,1 %. Le rendement par la fermentation pancréatique de l'albumine est de 0,5 % d'après M. Nencki ; en outre l'indol ainsi obtenu est identique avec celui de l'indigo, tandis que celui fourni par le procédé de M. Kühne n'en est qu'un isomère, comme on le verra plus loin.

L'oxygène ozonisé transforme l'indol de M. Nencki en indigo bleu (Nencki). Le produit obtenu par l'action de la potasse sur l'albumine ne subit pas cette transformation. Il se colore en brun jaunâtre, son odeur est remplacée par une autre odeur très-pénétrante (1), mais il n'y a pas production d'indigo. L'indol de l'indigo se comporte au contraire comme l'indol pancréatique. Dans les deux cas, une faible portion seulement de l'indol est convertie en indigo ; le reste fournit une masse résineuse brune.

L'indol obtenu par la potasse ou pseudo-indol diffère encore de l'indol pancréatique par son point de fusion qui est situé à 70° et même, après plusieurs cristallisations dans l'eau, à 85-86° (M. Kühne l'a même trouvé, dans des recherches récentes, situé à 89-91°). Sa composition ne s'éloigne pas beaucoup de celle de l'indol, cependant la quantité d'hydrogène a toujours été trouvée trop forte pour la formule de l'indol AzC^8H^7 quoique trop faible pour la formule la plus proche AzC^8H^9. La formule intermédiaire $Az^2C^{16}H^{16}$ n'est pas admissible, car elle serait le double de celle déduite de la densité de vapeur, qui a été trouvée sensiblement la même que celle de l'indol. Il est donc probable qu'il y a là un cas d'isomérie dont la nature reste à établir.

En terminant, les auteurs mentionnent les tentatives qu'ils ont faites pour transformer l'indol en indigo par des agents oxydants autres que l'ozone (acides azotique, chromique, permanganique ; peroxydes d'hydrogène, de baryum, etc.). Le résultat a été négatif dans tous les cas.

Sur le xylénol dérivé du métaxylène ; par M. S. LAKO (2).

En fondant avec de la potasse l'acide sulfoconjugué du xylène du goudron de houille, M. Wurtz a obtenu un xylénol fusible à

(1) La matière ainsi produite offre une grande ressemblance avec celle qui résulte de l'action de l'acide azoteux sur l'amido-méthylbenzoyle (Engler).

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 30.

75° et bouillant à 213°,5 ; densité à 81° = 0,9709, en même temps qu'un xylénol liquide, bouillant à 210°,5 ; densité à 81° = 0,9700. M. Wroblewski, en opérant de même, n'a obtenu qu'un seul xylénol, liquide bouillant à 214°,2 (corrigé) ; densité à 22° = 1,0233.

Comme le xylène, d'après les recherches de M. Fittig, est un mélange de deux diméthylbenzines isomériques, il paraissait intéressant de répéter l'expérience avec ces deux isomères isolés. A cet effet, l'auteur a isolé le méta ou isoxylène, d'après la méthode de M. Fittig et l'a transformé en xylénol. Il a obtenu ainsi le xylénol liquide, bouillant à 208° (corrigé), par conséquent un peu plus bas que celui de M. Wurtz et de M. Wroblewski.

Le sel barytique de l'acide sulfoconjugué de l'isoxylène est peu soluble ; une solution saturée à 8° en renferme 10,8 %. Les sels de potassium, de magnésium et de sodium sont très-solubles, surtout le dernier.

La nitration du xylénol en solution acétique donne un dérivé nitré volatil avec la vapeur d'eau et cristallisable en aiguilles jaunes, fusibles à 68°,5.

Sur les produits de décomposition de la phénanthraquinone par la chaux ; par MM. ANSCHUETZ et G. SCHULTZ (1).

La phénanthraquinone donne, d'après M. Graebe (t. XIX, p. 413), du diphényle par l'action de la chaux sodée. En répétant ces expériences, suivant les indications de M. Graebe, les auteurs sont arrivés à des résultats tout différents. Ils n'ont point obtenu de diphényle, mais un produit se dédoublant par la distillation fractionnée et par l'emploi de dissolvants en trois corps :

1° Un corps rouge à point d'ébullition élevé, ne distillant pas avec la vapeur d'eau ;

2° Une substance blanche, soluble dans l'eau, fusible à 150° ;

3° Un hydrocarbure fusible à 113° (fluorène).

La nature des deux premiers corps n'a pas encore été établie. En présence de cette divergence fondamentale entre leurs expériences et celle de M. Graebe, les auteurs ont d'abord vérifié la nature de leur quinone et l'ont reconnue parfaitement identique avec la phénanthraquinone. La cause de la divergence devait donc résider dans la nature de la chaux sodée employée. Celle

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1400.

dont avaient d'abord fait usage les auteurs provenait de la fabrique Marquardt et était intitulée *chaux sodée par sodium*. En répétant l'expérience avec de la chaux sodée *ordinaire*, le résultat a été en tous points identique à celui signalé par M. Graebe; *on a obtenu du diphényle en quantité presque théorique*.

La différence pouvant tenir au degré d'hydratation de la chaux sodée, les auteurs ont répété l'expérience avec de la *chaux calcinée*. Il se dégagea de l'hydrogène et il se produisit un corps cristallin rougeâtre qui fut soumis à la distillation fractionnée. On le partagea ainsi en trois portions : de 300 à 320°, de 320 à 340° et de 340 à 360° ; il resta un corps rouge comme résidu.

La portion de 300 à 320° fournit du fluorène pur, fusible à 113° par cristallisations dans l'alcool faible.

La portion de 320 à 340°, la plus abondante, renferme du fluorène, en lamelles jaunâtres, de fortes aiguilles qui cristallisent dans l'alcool faible en prismes volumineux jaunes, fusibles à 83-84°, et qui constituent la *diphénylénacétone* de Fittig et Ostermayer (t. XIX, p. 168)

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CO.$$

Ce corps est intermédiaire entre la phénanthraquinone et le diphényle

$$\begin{matrix} C^6H^4-CO \\ | \quad\quad | \\ C^6H^4-CO \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}.$$

Le fluorène produit en même temps est évidemment formé par l'action de l'hydrogène naissant sur la diphénylénacétone, produit principal de la réaction.

Sur la nitrophénanthraquinone; par MM. R. ANSCHUETZ et G. SCHULTZ (1).

M. Graebe a obtenu le dérivé dinitré de la phénanthraquinone par l'action d'un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide azotique fumant. Les auteurs ont préparé le dérivé mononitré $C^{14}H^7(AzO^2)O^2$ par l'action d'un mélange d'acide azotique fumant et d'acide ordinaire. Le produit, précipité par l'eau et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1404.

cristallisé dans l'acide acétique glacial, forme des lamelles brillantes, d'un jaune d'or, peu solubles dans l'acide acétique, fusibles à 257°.

Distillé sur la chaux sodée, ce dérivé nitré fournit une base dont les auteurs se réservent l'étude.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur le procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque appliqué au traitement des eaux de condensation du gaz ; par **M. G.-Th. GERLACH** (1).

Le procédé de fabrication de la soude par l'ammoniaque, ou procédé Solvay repose, comme on sait, sur l'action d'un courant d'acide carbonique à travers une solution de sel marin saturée d'ammoniaque. Il se précipite du bicarbonate de soude qu'on turbine et qu'on décompose par la chaleur en carbonate neutre et acide carbonique.

L'eau mère retient l'excès de AzH^3 et de NaCl, ainsi que le sel ammoniac formé. On décompose ce dernier par la chaux pour régénérer l'ammoniaque nécessaire pour les opérations suivantes.

On peut remplacer le chlorure de sodium par le sulfate ou l'azotate, ainsi que l'auteur s'en est assuré directement ; dans ce cas, les eaux mères renferment du sulfate ou de l'azotate ammoniaque.

Dans le procédé Solvay, on a recours à un cycle de réactions dans lequel l'ammoniaque employée est, sauf les pertes, toujours la même. Le procédé de l'auteur a, au contraire, pour but de produire, outre le carbonate de soude, les sels ammoniacaux ou l'ammoniaque libre en partant des eaux ammoniacales d'épuration du gaz.

La réaction de l'acide carbonique sur une solution ammoniacale de chlorure, de sulfate ou d'azotate de sodium, ne porte que sur la moitié du sel dissous. Par le dépôt du bicarbonate de soude produit, la densité de la solution s'abaisse et cette solution peut

(1) *Dingler's polytechnische Journal*, t. CCXXIII, p. 82.

alors dissoudre une nouvelle quantité du sel de soude et fournir, par suite, une nouvelle quantité de bicarbonate. Pour utiliser cette circonstance, on ajoute à la lessive un excès de sel de soude solide, *sel de correction*, qui entre en dissolution à mesure que le bicarbonate se dépose. On transforme ainsi facilement les $^3/_4$ du sel de soude en carbonate.

Au lieu donc d'extraire l'ammoniaque des eaux du gaz et autres par les procédés habituels et de le transformer en sulfate ou autres sels par l'action des acides, l'auteur distille simplement ces eaux et dissout du chlorure (sulfate ou autre sel) de sodium dans le liquide distillé, renfermant l'ammoniaque à l'état de carbonate, de manière à atteindre une densité de 1,22. Cette solution est alors saturée d'acide carbonique ; on sépare le bicarbonate de sodium par turbinage, et l'on soumet les eaux-mères à la cristallisation fractionnée, pour isoler le chlorure d'ammonium (ou le sulfate ou l'azotate). L'auteur décrit en détail cette séparation.

Dans cette opération, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, ce que l'on pourrait éviter si l'on distillait les eaux du gaz sur de la chaux ; mais dans ce cas il passerait de l'ammoniaque caustique au lieu de carbonate, et la consommation subséquente de CO^2 serait doublée.

L'auteur termine par une comparaison entre les prix de revient de son procédé et du procédé ancien de fabrication du sulfate d'ammoniaque :

Procédé ancien :

Frais :	500 k. m.	d'acide sulfurique à 60°.... ...	5,000 francs.
		Frais divers.....	» —
Produit:	500 k. m.	Sulfate d'ammoniaque.....	23,750 —

Procédé nouveau :

Frais :	538 k. m.	Sulfate de sodium anhydre à 5 fr.	2,690 —
		Augmentation des frais divers, notamment acide carbonique et main-d'œuvre.....	7,500 —
		Total.....	10,190 —
Produit:	500 k. m.	Sulfate d'ammoniaque.....	23,750 —
	401,5 k. m. Soude calcinée ou 1082,5 k. m. Soude cristallisée.	.....	12,500 —
		TOTAL.....	36,250 francs.

Purification du bismuth ; par M. H. THÜRACH (1).

La purification du bismuth présente de sérieuses difficultés, au moins pour l'élimination du fer et de l'argent. Après avoir passé en revue les différents procédés de purification du bismuth, notamment celui de M. Quesneville, consistant à fondre le bismuth avec du salpêtre, l'auteur montre que ces méthodes ne conduisent à l'élimination complète du fer qu'en entraînant une perte considérable de bismuth. Il évite cet inconvénient en traitant le bismuth métallique non par le salpêtre, mais en le fondant pendant un quart d'heure sous une couche de chlorate de potassium additionné de 2 à 5 % de carbonate de sodium sec (le chlorate seul n'oxyde que des traces de fer).

La séparation complète du fer par voie humide est beaucoup plus difficile. Les sels basiques de bismuth, obtenus avec le bismuth ferrugineux, entraînent tous du fer dans leur précipitation. Il en est de même du sulfure de bismuth précipité par H^5S en dissolution acide et même du bismuth spongieux précipité par le zinc.

Comme précipités exempts de fer, l'auteur cite les chromates de bismuth ; mais les longueurs qu'entraîne le traitement subséquent de ces sels ne permettent pas de les recommander pour la purification du bismuth.

L'oxalate de bismuth $Bi^2(C^2O^4)^3.15H^2O$, que la calcination dédouble facilement en bismuth métallique et acide carbonique, se précipite tout à fait exempt de fer par l'addition d'acide oxalique à une solution légèrement acide d'un sel de bismuth ; mais il faut éviter un trop grand excès d'acide oxalique qui redissoudrait une partie du précipité ; il faut, en outre, séparer rapidement le précipité de son eau mère, sans quoi il se chargerait du fer resté dissous.

Enfin, la cristallisation du chlorobismuthate de potassium $BiCl^5K^2$ permet d'obtenir un produit tout à fait exempt de fer.

Quant à la séparation de l'argent par voie humide, l'auteur n'a pu l'effectuer complétement à l'état de chlorure.

Pour doser le bismuth, l'auteur le précipite à l'ébullition par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure ainsi précipité est très-dense et facile à laver. Après lavage et dessiccation, ce sulfure est d'abord calciné dans un creuset couvert, à 200 ou 300°, puis dans un creuset ouvert, jusqu'à transformation en Bi^2O^3.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XIV, p. 309.

Sur la constitution de l'outremer; par M. W. STEIN (1).

Les expériences de l'auteur le portent à conclure que le soufre contenu dans l'outremer, sous forme de sulfure, y est uni, en tout ou en majeure partie à l'aluminium. Cette conclusion est contraire à celle qu'avaient tirée de leurs expériences, MM. Dollfus et Goppelsrœder (2) qui, sans se prononcer avec certitu de sur la constitution de l'outremer, regardent comme probable que cette matière représente un silicate sodico-aluminique dans lequel une partie de l'oxygène est remplacée par du soufre.

La couleur de l'outremer est en rapport direct avec la proportion de sulfure d'aluminium qu'il renferme, car cette couleur disparaît si l'on détruit ce sulfure.

L'outremer est détruit à la longue par une solution chaude de sulfate de cuivre, contrairement aux observations de MM. Dollfus et Goppelsrœder.

Quant au détail et à la discussion des expériences rappelées par l'auteur, nous devons renvoyer au mémoire original.

Sur l'emploi de l'acide sulfureux dans le traitement, par voie humide, des minerais de cuivre à l'usine d'Agordo; par M. ZOPPI (3).

La cémentation des liquides contenant le cuivre et le sulfate ferreux, dans l'usine d'Agordo, présentait deux inconvénients: une forte consommation de fonte (3,20 à 3,30 pour 1 de cuivre précipité) et la formation d'un dépôt volumineux (*brunini*) empêchant le traitement d'un septième environ du liquide cuprifère.

L'auteur a reconnu que les eaux de lixiviation soumises à la cémentation renferment une forte proportion de sulfate ferrique. La présence de ce sel doit nécessairement augmenter la consommation du fer nécessaire pour précipiter le cuivre. La fonte agit sur ce sel en donnant du sulfate ferreux en même temps que du sulfate ferrique basique insoluble.

L'intervention de l'acide sulfureux empêche la formation de ce sel, en transformant le sulfate ferrique en sulfate ferreux et acide

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XIV, p. 387.
(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, p. 193, 1875.
(3) *Annales des mines* (7), t. IX, p. 190.

sulfurique. Pour utiliser cette réaction, l'auteur a fait construire une cuve en maçonnerie, de 18 mètres cubes de capacité, fermée par le haut. L'espace vide est surmonté d'une cheminée à diaphragmes dans laquelle on pompe les eaux de la cuve qui y retombent en cascade, d'une hauteur de 4 m. 60. L'acide sulfureux nécessaire est produit par le grillage des pyrites pauvres, dans deux foyers latéraux et passe au-dessus du liquide pour traverser la cheminée où il réagit sur le liquide qu'on y fait circuler. La cémentation s'effectue alors par l'addition de fonte à des températures allant graduellement de 34 à 40°, le contact durant 5 jours. Une partie du cuivre de cémentation se dépose en lames, l'autre à l'état pulvérulent. Le cuivre en lames est presque pur et ne renferme que 0,039 0/0 d'arsenic. Quant à la consommation de la fonte, elle se trouve abaissée de 3,30 à 2,50. Si cette dernière quantité dépasse encore de beaucoup la quantité théorique, cela tient à la production d'acide sulfurique libre.

L'arsenic est précipité avec le cuivre pulvérulent mais peut s'en séparer en majeure partie par lévigation. Dans le procédé primitif, cet arsenic était précipité avec les brunini à l'état d'arséniate basique de fer, ce qui rendait le traitement de ce dépôt à peu près impossible.

Savon au bois; par **M. G. FEYERABENDT** (1).

Ce savon, fabriqué avec le suif ou l'huile de coco, avec adjonction de sciure de bois de frêne, est excellent pour le dégraissage des étoffes, car il exerce une action mécanique qui ne nuit en rien à la solidité des tissus; son emploi est plus expéditif que celui du savon ordinaire, dont il économise environ un tiers.

Séché à l'air ce savon renferme :

Acide gras	40 %
Soude	6
Bois, glycérine, sels	10
Eau	44

Sur les emplois industriels du vanadate d'ammonium; par **M. Rod. WAGNER** (1).

L'action que le vanadate d'ammonium exerce sur les sels d'a-

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXIII, p. 111.
(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXIII, p. 631.

niline a conduit l'auteur à étudier cette même action sur une série de composés organiques.

Le tannin produit, comme l'avait déjà constaté Berzélius, un précipité noir d'une grande ténuité, restant en suspension et donnant au liquide l'aspect de l'encre ordinaire. Avec l'acide gallique, le précipité se dépose plus facilement.

Le pyrogallol donne un liquide bleu noir pouvant servir comme encre, ainsi que l'indique M. Bœttger.

La maclurine ou l'acide morintannique ainsi que la pyrocatéchine donnent de même un liquide noir, avec un ton verdâtre.

L'hématoxyline donne avec le vanadate d'ammonium la même réaction qu'avec les chromates alcalins. L'extrait de bois bleu teint fortement la laine et la soie en beau noir, lorsqu'on fait intervenir le vanadate. Il en est de même des extraits de bois rouge et du Brésil.

Le bois jaune et le fustet fournissent des encres verdâtres.

Le vanadate d'ammonium est sans action sur le phénol, l'acide salicylique, la résorcine, l'hydroquinone, la caféine, l'éosine et la fluorescéine.

Le vanadate d'ammonium pourra peut-être servir à la recherche de certaines matières colorantes artificielles dans les vins. Les vins rouges naturels donnent des colorations foncées, d'un rouge brun ; une addition de tannin produit une coloration noire.

Revue des brevets français (1).

109134. — *Traitement des substances naturelles ou artificielles contenant le zinc combiné à l'oxygène.*—Rivière de la Souchère, 3, boulevard Notre-Dame, à Marseille ; 20 août 1875.

Les matières auxquelles se rapporte principalement le brevet, sont les blendes grillées, les crasses et fumées provenant de ce grillage, ainsi que des autres opérations métallurgiques du zinc.

On épuise la matière par l'acide sulfurique plus ou moins concentré, pour dissoudre l'oxyde de zinc.

On transforme le sulfate de zinc formé en chlorure, par l'action

(1) Par suite d'erreur de mise en pages les brevets 109134, 109137 et 110919 ayant été omis nous réparons ici cet oubli.

de chlorure de calcium ou de sodium. Enfin le chlorure de zinc est précipité par un lait de chaux ou par une dissolution équivalente de soude.

Le résidu insoluble dans l'acide sulfurique, presque entièrement dézingué, est grillé avec addition de chlorure de sodium, puis lavé à l'eau chaude, qui se charge de chlorures de zinc, de plomb, d'argent et de cuivre ; ces trois derniers métaux sont précipités à l'état d'oxydes par digestion à chaud avec de l'oxyde de zinc hydraté ; enfin les oxydes sont réduits à l'état métallique.

On peut aussi épuiser la matière première par la soude et l'on obtient ainsi un zincate de soude qu'on précipite par une quantité équivalente d'un acide quelconque.

109137. — *Procédé de fabrication de l'acide sulfurique.* — Vogt, repr. par Armengaud aîné ; 7 août 1875.

Au lieu de laisser entrer dans les fours à pyrite la quantité d'oxygène nécessaire pour transformer plus tard l'acide sulfureux en acide sulfurique, l'auteur introduit cet oxygène, ou l'air, directement dans les chambres de plomb à l'aide d'une disposition consistant à l'entraîner, à l'aide d'un courant de vapeur d'eau. A cet effet, la paroi de la chambre reçoit un entonnoir en grès ou en faïence dans la douille duquel on injecte un courant de vapeur d'eau, d'un diamètre 3 à 4 fois moindre que celui de la douille ; l'air extérieur est entraîné par ce jet de vapeur et pénètre avec lui dans la chambre. Une disposition spéciale permet d'empêcher l'accès d'une quantité trop grande d'air en maintenant dans les chambres une pression convenable.

110919. — *Procédé de tannage rapide des peaux.* — Tramier, 2, rue Chevalier-Rose, à Marseille ; 8 janvier 1876.

Ce procédé a pour principe l'emploi de l'acide carbonique fourni par un gazomètre et foulé dans des barboteurs placés à la partie inférieure des cuves contenant des peaux et la dissolution de tannin. Ce barbotage a pour effet de renouveler constamment le contact des peaux avec le tannin. L'acide carbonique agit comme excitant des pores et facilite l'absorption du tannin par les peaux.

111253. — *Méthode de traitement des minerais de zinc et de toutes autres matières zincifères par voie humide.* — Thomas, repr. par Bonneville, 18, rue de la Chaussée-d'Antin ; 29 janvier.

L'invention consiste : 1° dans la fabrication du blanc de zinc au moyen du zinc métallique, déchets de zinc ou alliages attaquables par les acides ;

2° Dans le traitement direct des minerais, calamines ou blendes, pour blanc ou gris de zinc ; les minerais de plomb zincifères peuvent également être employés ;

3° Dans l'utilisation des résidus de la désargentation des plombs d'œuvre par le zinc ;

4° Dans la fabrication de l'oxyde de zinc par la calcination au rouge du précipité résultant de la saturation, par la chaux, de la liqueur provenant du traitement des matières ci-dessus par l'acide chlorhydrique.

111270. — *Production du gaz carbonique à faible pression.* — Guéret frères, 13, passage Saint-Sébastien ; 31 janvier.

Description d'appareils pour la fabrication des eaux gazeuses.

111270. — *Appareils servant à la carburation du gaz ou de l'air.* — Hannam, repr. par Blétry frères.

111289. — *Composition et fabrication d'un métal blanc inoxydable, dit argo-métal.* — Berti, 155, rue Legendre ; 2 février.

L'alliage signalé dans ce brevet est, suivant l'auteur, doué des qualités de l'argent ; il est inoxydable à l'air et inaltérable par les émanations sulfureuses ; il n'est pas influencé par les acides. Il se forge, se brase et se soude avec facilité. Il est obtenu par la fusion du mélange suivant :

Cuivre pur divisé.....	742	grammes
Nickel pur divisé.....	128	—
Etain fin anglais en grenaille.....	30	—
Zinc pur, en grenaille.....	100	—
Oxyde noir de manganèse d'Espagne.	2	—
Peroxyde de fer impalpable.....	5	—

La fusion se fait dans deux opérations distinctes ; dans la première, on fond ensemble l'étain et le zinc. Pour la seconde, elle a lieu avec addition d'un fondant composé de 2 parties de charbon de bois, 2 parties de carbonate de soude calcinée, 1 partie de cyanure de potassium et $^1/_2$ partie de fluorure de calcium. On brasse le mélange fondu avec une branche de houx, on écume avec une écumoire en fer ; on recouvre le creuset et après 15 à 20 minutes on écume et on brasse de nouveau, puis on introduit dans la

masse fondue le produit de la première fusion (étain et zinc) à l'aide d'un petit godet de graphite suspendu à un fil de platine; l'alliage d'étain et zinc est recouvert de suif fondu, pour empêcher son oxydation durant l'opération.

111319. — *Perfectionnements dans la production des matières colorantes applicables à la teinture et à l'impression.* — Wolff et Betley, repr. par Armengaud aîné, 45, rue Saint-Sébastien; 1er février.

Ces matières sont le résultat de l'action de la nitrobenzine sur l'aniline, en présence d'acide chlorhydrique (ou autre hydracide) en quantité suffisante ou non pour saturer l'aniline.

1° On chauffe à 190-220° un mélange de 3 parties d'aniline (pure ou mélangée de toluidine) de 1 partie de nitrobenzine (pure ou avec nitrotoluène) et de 3 parties d'acide chlorhydrique. On chasse, après la réaction, l'excès d'aniline par la vapeur d'eau, on dissout dans l'eau acidulée et on précipite par le sel marin;

2° Préparation de matières colorantes par l'aniline et l'acide arsénique.

111320.—*Perfectionnements dans la fabrication du gaz d'éclairage et dans les appareils employés pour cette fabrication.* — Aitken et Young, repr. par Dumas, 95, boulevard Beaumarchais; 2 février.

111352. — *Composés détersifs propres au lavage de la laine et de la soie, et autres usages.* — Way et Jones, repr. par Sautter, 6, rue de l'Oratoire; 3 février.

Ces composés sont formés par une solution alcaline de phosphate d'alumine et renferment 3 ou 4 équivalents d'alcali, potasse ou soude, pour 1 équivalent d'alumine et l'équivalent d'acide phosphorique.

111354. — *Procédé de saccharification de la fécule et de ses isomères.* — Bardy, 26, rue Malesherbes; 7 février.

Ce procédé consiste en un dispositif permettant de rendre continu la saccharification de quantités indéfinies de fécule.

111358. — *Transformation du sucre cristallisable en cellulose et tous les usages auxquels cette cellulose peut être appliquée.* — Durin, Salomé (Nord); 14 février.

Le sucre cristallisable est transformé en cellulose à l'aide d'une fermentation cellulosique spéciale (?). La cellulose obtenue

est ensuite plus ou moins lavée et égouttée suivant l'emploi qu'on veut en faire (sirop de glucose, dextrine pour apprêts de tissus, fabrication du pyroxyle, de l'acide oxalique, pâtes à papier, etc.). A l'aide de cette fermentation, l'inventeur prétend obtenir un produit nouveau et inconnu par une réaction également nouvelle, mais qu'il n'indique pas.

111365. — *Perfectionnements dans le tannage des peaux et cuirs.* — Goudchaux, repr. par Armengaud aîné, 45, rue Saint-Sébastien; 7 février 1876.

Les peaux sont soumises à des traitements successifs par des mélanges, en proportions diverses, d'eau, de petit-lait, de chlorure de sodium, de salpêtre et d'acide sulfurique.

111382. — *Perfectionnements aux procédés d'extraction et d'affinage du cuivre, et aux appareils employés à cet effet.* — Stella, repr. par Bonneville, 18, rue de la Chaussée-d'Antin; 8 février.

Le minerai est pulvérisé, mouillé à l'eau salée et soumis au grillage pour le priver d'une partie de son soufre, qui est utilisé pour la fabrication de l'acide sulfurique. On le mouille de nouveau à l'eau salée, on l'expose ensuite dans des bassins où il est lavé à l'eau de mer et à l'acide sulfurique. Les lessives ainsi obtenues sont traitées par le fer et le cuivre précipité est lavé, comprimé et séché, puis transporté dans les fourneaux de fusion.

Le minerai retiré des fours à grillage est pulvérisé, criblé et répandu sous des hangars, où on l'arrose de nouveau avec de l'eau salée.

Le brevet décrit les appareils employés pour ces opérations.

111416. — *Emploi de l'acide borique, du borate de chaux, etc., à la conservation des matières animales, végétales, des liquides, etc.* — Suilliot, repr. par Le Blanc et Pagès, 2, rue Sainte-Appoline; 9 février.

Voir *Bulletin*, t. XXV, p. 346.

111417. — *Appareil à fabrication immédiate et continue de la glace.* — Taillotte, 3, rue de Fontanes; 8 février.

L'appareil repose sur l'emploi de l'acide sulfureux liquéfié.

111426. — *Procédé de revivification du noir animal.* — Champion, repr. par Thirion, 95, boulevard Beaumarchais; 10 février.

Ce procédé est fondé sur le lavage du noir à l'eau froide, à l'eau chaude et à l'eau acidulée.

111429. — *Procédé d'extraction à haute pression de la colle des os, procédé également applicable à d'autres produits.* — Coignet, repr. par Armengaud jeune, 23, boulevard de Strasbourg; 11 février.

La pression est exercée dans l'appareil d'extraction à l'aide d'une pompe foulante.

111455. — *Système d'appareil pour la lévigation et l'extraction méthodique des matières solubles contenues dans diverses substances.* — Beckers, repr. par Desnos, 13, boulevard Saint-Martin; 12 février.

111457. — *Appareil destiné à extraire l'alcool de toutes les matières qui en contiennent ou qui sont susceptibles d'en contenir.* — Bouhon, à Saint-Quentin (Aisne); 23 février.

Les matières solides ou liquides d'où l'on veut retirer l'alcool, sont placées dans un réservoir cylindrique adapté à un réfrigérant dans lequel on fait le vide; si les matières sont solides, elles sont placées sur une toile métallique à une petite distance du fond du cylindre sur lequel repose un tube perforé pour faire arriver un courant de vapeur.

111470. — *Extraction de la gomme-laque et des matières résineuses contenues dans les rognures et débris de vieux feutres.* — Mayoux, repr. par Boulanger fils, 95, rue Julien-Lacroix; 14 février.

Les matières premières ou les déchets de feutre sont mises à macérer avec de l'eau bouillante, additionnée d'ammoniaque et de soude. Les matières gommeuses ou résineuses ainsi dissoutes sont ensuite précipitées par un acide, lavées, pressées, étirées et séchées.

BIBLIOGRAPHIE

Agenda du chimiste, à l'usage des Ingénieurs, Physiciens, Chimistes, Fabricants de produits chimiques, Pharmaciens, Essayeurs du commerce, Distillateurs, Agriculteurs, Fabricants de sucre, Teinturiers, Photographes, etc. 1877. — Hachette et Cie.

Ce petit livre, indispensable aux chimistes, a été fait pour eux dans un laboratoire, celui de M. Wurtz. Il contient, sous une forme concise, un nombre immense de renseignements que l'on est obligé aujourd'hui de ch er

cher dans des ouvrages spéciaux très-nombreux et qui, le plus souvent, ne se trouvent pas dans les mains de tout le monde.

Conversion des mesures, thermométrie, barométrie, dilatation. Tables pour le calcul des densités de vapeur et des volumes gazeux, densités des différents corps et surtout des solutions, avec leur richesse correspondante, points de fusion, d'ébullition, indices de réfraction, pouvoirs rotatoires, etc. Tel est à peu près le sommaire du chapitre Ier, plus spécialement consacré aux documents physiques et mathématiques.

Le chapitre II, purement chimique, comprend une table de corps simples avec leurs équivalents et leurs poids atomiques, puis un résumé des principales réactions de solutions salines et un tableau relatif aux essais au chalumeau. Une autre table donne les caractères spectraux de tous les éléments ; c'est la première fois, à notre connaissance, que l'analyse spectrale est introduite de cette façon dans un livre de chimie. Les facteurs pour le calcul d'analyses quantitatives sont aussi consignés dans le même chapitre, qui renferme encore une table des principales propriétés physiques, de la composition de la solubilité d'un très-grand nombre de composés minéraux et organiques.

Le chapitre III est consacré à la chimie appliquée. Il renferme un grand nombre de données numériques relatives à la partie chimique de diverses industries françaises. Il contient de plus une indication succincte de la plupart des procédés analytiques employés dans les différents *essais* : essais des métaux, d'acides, d'alcalis, des manganèses, des chlorures décolorants, des matières grasses, des sucres, des alcools, des vins, des tannins, des fibres textiles, des engrais, du lait, des urines, des matières colorantes, etc.

Comme on peut le voir, d'après cette longue énumération, ce n'est pas seulement le chimiste dans son laboratoire, mais l'ingénieur à l'usine et le contre-maître à l'atelier qui consulteront ce troisième et dernier chapitre; les auteurs se proposent de l'augmenter encore à la prochaine édition.

ERRATA.

Page 405, ligne 20, β doit être supprimé.
« » » 29, lire 24,74, au lieu de 34,74.
» 406, » 3, d'en bas, lire δ, au lieu de β.
» 407, » 2, lire ζ, au lieu de β.
» » » 6, lire δ, au lieu de β.
» » » 8, lire : les naphtalines chlorodinitrées α et β, au lieu de la naphtaline dichloronitrée α, et Widman au lieu de Wilman.

Page 402, ligne 10, lire naphtaline trichlorée δ, au lieu de naphtaline trichlorée α.

Page 410, ligne 7, lire : pour établir sa constitution, au lieu de : pour le prouver.

Page 410, ligne 21, lire : La constitution du dernier est ainsi établie, au lieu de : La constitution de $C^{10}H^{6}Cl^{2}S$ est ainsi établie.

Page 416, ligne 3, au lieu de acide acétamidobenzoïque, lire : *acide acéto-paratoluique*.

Clichy.—Imprimerie Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnières (740, 7-7).

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 15 JUIN 1877.

Présidence de M. Grimaux.

La Société reçoit : *Revue de littérature médicale*, par le Dr F. Brémond, 1er juin 1877.

MM. E. Houdart, négociant en vins, rue de Belleville, n° 134, et Turpin, fabricant de caoutchouc vulcanisé, rue de Charonne, n° 166, sont nommés membres résidants.

M. le Dr Th. Schuchard, fabricant de produits chimiques à Goerlitz, est nommé membre non residant.

M. Willm dépose sur le bureau, au nom de l'éditeur, un exemplaire de l'*Agenda du Chimiste*.

M. Willm présente un échantillon de sulfobromure de quinine et de potassium, envoyé par M. Bouzier, pharmacien à Gensac (Gironde) ; ce produit n'a pas été analysé par l'auteur.

Il donne connaissance, en outre, d'une note sur une céruse jaunissant les huiles, par MM. Weil et Ferd. Jean, et d'une note sur le quebracho, nouvelle matière tannifère, par M. Ferd. Jean.

Il présente enfin un mémoire de MM. E. Noelting et J. Boas-Boasson relative à la monométhylaniline.

A l'occasion de cette communication, M. Willm fait connaître quelques expériences que M. Ch. Girard et lui ont entreprises, il y a quelque temps, sur la monométhylaniline, au sujet de leurs recherches sur les dérivés méthylés de la rosaniline, publiées en février 1876.

Ils avaient préparé la méthylaniline par l'action de l'aniline sur la diméthylaniline ou sur le chlorure de triméthylphénylammonium, composé décrit par M. Ch. Lauth ; ou encore par l'action de l'iodure de méthyle sur l'aniline en excès, suivant les indica-

tions de M. Hofmann. Dans ces différentes circonstances, ils ont obtenu une base liquide, distillant à 192°, température indiquée par les différents auteurs pour la monométhylaniline. Mais les diverses tentatives faites pour purifier cette base par sa transformation en sels cristallisables ou par distillation ont échoué par suite de son dédoublement en aniline et diméthylaniline. Dans la préparation des sels (sulfate, iodhydrate, chlorhydrate) on est toujours tombé sur un sel d'aniline, qui chaque fois a été analysé, et sur de la diméthylaniline. Une distillation répétée a de même dédoublé la base bouillant originairement à 192° en aniline (184°) et diméthylaniline (202°). Au reste, les différents auteurs qui s'en sont occupés n'en ont analysé qu'un seul sel, le chloroplatinate.

La monométhylaniline paraît donc se dédoubler avec la plus grande facilité en aniline et diméthylaniline.

Comme caractères de la monométhylaniline que les auteurs ont eue entre les mains, ils citent son point de solidification, qui a été trouvé égal à — 32° ; celui de l'aniline employée pour sa production étant à — 12°,5 et celui de la diméthylaniline à — 3° ou — 4°.

La monométhylaniline observée donnait avec le chlorure de chaux une coloration bleu violet foncé, tandis que l'aniline est colorée en violet sale et la diméthylaniline en jaune. Avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, elle donnait immédiatement une coloration d'un bleu intense, qui n'est atteinte pour l'aniline qu'avec un fort excès d'acide sulfurique concentré; la diméthylaniline est colorée en brun acajou.

MM. Friedel et Crafts, continuant leurs recherches sur l'action des chlorures métalliques sur divers chlorures et hydrocarbures organiques, ont constaté les faits suivants : le chloroforme et le tétrachlorure de carbone réagissent facilement à froid sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium et donnent le triphényle- et le tétraphényle-méthane. Ce dernier, qui n'avait pas encore été obtenu, est un corps cristallisable en petits prismes, qui sont clinorombiques, d'après leurs propriétés optiques, et qui fondent vers 96°. Ils sont solubles dans l'alcool, dans la benzine et dans l'éther.

Le bromure d'aluminium et l'iodure d'aluminium déterminent des réactions analogues à celles où intervient le chlorure. Il se dégage de l'acide bromhydrique. Cette circonstance peut être regardée comme favorable à l'hypothèse suivant laquelle la combinaison métallique agirait sur l'hydrocarbune en donnant des

acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, et une combinaison entre le résidu du chlorure, bromure, iodure et le résidu de l'hydrocarbure moins H; c'est sur ce composé que réagirait à son tour le chlorure organique en régénérant le chlorure d'aluminium, ou en donnant un chlorobromure, etc.

M. de Clermont présente au nom de M. Charles Morel des recherches sur le tétrachlorure de carbone et sur son emploi comme anesthésique.

M. Plicque dépose sur le bureau un pli cacheté, en son nom et au nom de M. P. Dumée.

M. Grimaux communique quelques faits relatifs à la synthèse des dérivés uriques. Dans des recherches antérieures, il a obtenu, au moyen des uréides maliques (*Bulletin*, 1875, t. XXIV, p. 339) des solutions pourpres présentant la couleur et la réaction de la murexide. Il fait connaître à la Société que, par une étude plus attentive de la réaction, il a pu s'assurer de l'identité des corps colorés dérivés des uréides maliques, avec les isoalloxanates de M. Hardy (*Bulletin*, 1864, t. I, p. 44). L'examen des divers précipités obtenus avec ces solutions, les réactions des sels de mercure tendent à identifier les corps obtenus au moyen des uréides maliques avec les isoalloxanates. Ces faits montrent que les uréides maliques conduisent à la synthèse de dérivés uriques appartenant à la série de l'alloxane.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches sur le propylène normal; par MM. Edme BOURGOIN et E. REBOUL.

Le dédoublement en éthylène et en acide carbonique, qu'éprouve sous l'influence du courant l'acide succinique en solution alcaline, nous avait fait espérer que son véritable homologue supérieur fournirait, dans les mêmes conditions, de l'acide carbonique et du triméthylène. Il n'en est rien. L'étude attentive des produits que donne l'électrolyse de l'acide pyrotartrique normal montre en effet qu'à aucun moment une solution plus ou moins

alcaline de pyrotartrate normal de potassium ne donne ni triméthylène, ni aucun carbure absorbable par le brome (propylène ordinaire, allylène, éthylène, acétylène). L'acide normal se comporte donc, dans ces circonstances, comme l'acide ordinaire. Voici les faits :

I. *Pyrotartrate neutre.* — 30 grammes de pyrotartrate normal de potassium parfaitement neutre, dissous dans 45 grammes d'eau, ont été soumis à l'action de 4 éléments de Bunsen, grand modèle. Tandis que l'hydrogène se dégage en abondance dans le compartiment négatif, le dégagement gazeux est très-lent, presque nul au début, dans le compartiment positif, dont le liquide devient bientôt fortement acide. Voici l'analyse du gaz recueilli :

Gaz positif.....	90,5	CO^2=32,5.
Après l'action de la potasse.....	58	
— du pyrogallate...	5,5	O =52,5.
— du chlorure acide.	2,5	CO = 3.

Ce qui donne en centièmes :

Acide carbonique.....	36,9.
Oxygène.....	59,7.
Oxyde de carbone.....	3,4.

Le brome et le protochlorure de cuivre ammoniacal (deux ou trois gouttes) ont été sans action sur le gaz privé d'acide carbonique et d'oxygène, ce qui exclut la présence de toute trace de carbure non saturé.

Il ne s'est pas déposé de cristaux sur l'électrode P pendant toute la durée de l'expérience.

Pyrotartrate et alcali. — Nous avons recommencé l'expérience avec une solution concentrée et alcaline faite dans les proportions suivantes :

$$5C^5H^6K^2O^4 + KOH.$$

Comme précédemment, on n'obtient presque rien au début dans le compartiment P, tout au plus 3 ou 4^{cc} de gaz pendant les quinze premières heures. Le dégagement gazeux s'accélère ensuite peu à peu, puis se fait bientôt bulle à bulle. Ce gaz a donné à l'analyse les résultats suivants :

Gaz positif.....	119,5	CO^2=64,5.
Après l'action de la potasse....	55	
— du pyrogallate...	29	O =26.

— du brome..... 29 } CO =21,5.
— du chlorure acide. 4,5 }

L'électrolyse a été continuée pendant cinq jours, et chaque jour nous avons analysé le gaz positif : débarrassé d'acide carbonique et d'oxygène, il n'a jamais donné trace de précipité jaune ou rouge par le chlorure de cuivre ammoniacal, ce qui indique l'absence de l'allylène et de l'acétylène. Le brome n'a donné lieu à aucune absorption. Voici, pour abréger, le résultat de toutes nos analyses :

Gaz positif.....	1 à 2 jours	3 jours	4 jours	5 jours
Acide carbonique...	56,1	81,6	80,8	77,3
Oxygène.....	22,6	12,8	16,1	20,6
Oxyde de carbone.....	21,3	5,6	3,1	2,1

On n'obtient donc au pôle P, à toutes les époques de l'électrolyse, qu'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, ces deux derniers gaz étant produits par la combustion, au moyen du premier, d'une petite quantité d'acide organique, d'après l'équation :

$$C^5H^8O^4+O^{2m+n}=4H^2O+mCO^2+nCO\,;\ (m+n=5).$$

A mesure que l'acidité augmente dans le compartiment P, la combustion non-seulement devient plus énergique, mais encore de plus en plus parfaite ; n diminue, et à la limite, on a :

$$C^5H^8O^4+O^{10}=4H^2O+5CO^2.$$

Nous avons démontré, dans un mémoire précédent, que dans l'électrolyse de l'acide pyrotartrique ordinaire, en solution neutre ou alcaline, il se dépose sur l'électrode positive des cristaux de bipyrotartrate de potassium. Rien de semblable n'a lieu avec l'acide normal. On peut cependant affirmer que la réaction marche dans le même sens ; car, à la fin de l'expérience, le compartiment P renferme de l'acide pyrotartrique libre. En effet, si on épuise le liquide P avec de l'éther, celui-ci abandonne à l'éva-

poration un acide qui fond à 97° et qui possède d'ailleurs les caractères de l'acide normal.

L'extrême lenteur du dégagement gazeux au début de l'électrolyse nous avait fait penser que l'oxygène pourrait bien se porter d'abord sur l'acide organique pour le déshydrogéner,

$$C^5H^8O^4 + O = H^2O + C^5H^6O^4 ;$$

contrairement à nos prévisions, il ne s'est pas formé de corps possédant la composition des dérivés pyrogénés de l'acide citrique.

En résumé, l'acide pyrotartrique normal, sous l'influence du courant, se comporte à la manière de l'acide ordinaire, et ne donne aucun carbure d'hydrogène, saturé ou non, au pôle positif.

II. — Nous avons également tenté d'obtenir le triméthylène en enlevant le brome à son bromure au moyen du sodium.

Le bromure était introduit avec un excès de sodium dans des tubes en verre épais qu'on scellait à la lampe après y avoir fait le vide. La décomposition n'étant pas complète en chauffant à 160° pendant 7 à 8 heures, nous avons porté la température à 200-205° pendant le même laps de temps. Dans ces conditions, elle a paru terminée.

Le gaz formé, recueilli dans du brome, a produit du bromure de propylène ordinaire et non du bromure normal; car, chauffé pendant 3 heures en tubes clos avec un excès de potasse alcoolique concentrée, il a donné de l'allylène, facile à caractériser par le protochlorure ammoniacal, et du propylène bromé. On sait, en effet, que le bromure de propylène ordinaire perd, dans ce cas, d'abord HBr pour donner du propylène bromé (1), lequel à son tour, par la potasse alcoolique, perd lentement à 100° de l'acide bromhydrique, ce qui fournit de l'allylène. Le bromure de triméthylène, au contraire, se dédouble en bromure d'allyle que la potasse alcoolique transforme rapidement en éther allyléthylique, sans allylène.

Il semble donc qu'au moment où il devrait prendre naissance, le triméthylène, s'il existe, éprouve ici une modification et passe à l'état de propylène ordinaire, car il est difficile d'admettre que

(1) Ce bromure bromé, comme l'un de nous l'a démontré, est un mélange de deux propylènes bromés isomériques, que l'on peut séparer et caractériser.

cette modification ait lieu par suite de sa combinaison avec le brome.

Nous avons essayé enfin de régénérer le triméthylène de son bromure au moyen de l'hydrogène naissant.

On sait que Linnemann a montré le premier que le bromure de propylène ordinaire en solution alcoolique, traité par le zinc et l'acide chlorydrique, donne du propylène ; la réaction est même si vive, à un moment donné, qu'il convient de refroidir le vase et de n'ajouter l'hydracide que par portions successives. Rien de pareil avec le bromure de triméthylène : en maintenant le mélange dans l'eau chaude, il ne se dégage que de l'hydrogène contenant, il est vrai, une très-petite quantité de propylène, comme il est facile de le constater en faisant barboter le gaz dans le brome et en enlevant ensuite ce dernier par la potasse ; il ne reste alors qu'une gouttelette de bromure qui provient sans aucun doute, croyons-nous, d'une trace de bromure ordinaire contenu dans le bromure normal, impureté pour ainsi dire impossible à éviter.

Rappelons enfin, en terminant, que MM. Friedel et Ladenburg, il y a une dizaine d'années, n'ont obtenu que du propylène ordinaire en traitant par le sodium le méthylbromacétol. Les groupements théoriques,

$$CH^2—CH^2—CH^2 \quad \text{et} \quad CH^3—C—CH^3,$$

ne paraissent donc pas pouvoir exister à l'état de liberté.

Sur l'oxydation des sulfures métalliques ; par MM. Ph. de CLERMONT et H. GUIOT.

Dans le travail sur le sulfure de manganèse, que nous avons présenté précédemment à la Société chimique (1), nous avons signalé l'oxydation violente que subit le sulfure de manganèse encore humide, si l'on vient à le comprimer et à le pulvériser. Cette observation nous a suggéré l'idée d'étudier d'autres sulfures métalliques oxydables, afin de voir si le même fait se produirait.

Nous avons pris du sulfure ferreux obtenu par précipitation du sulfate ferreux par le sulfhydrate d'ammoniaque. Ce sulfure a été bien lavé et débarrassé mécaniquement de la partie

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 353, 20 avril 1877.

supérieure légèrement oxydée ; il a été ensuite fortement comprimé, puis pulvérisé entre les doigts. Après quelques instants, la température s'est élevée graduellement, et finalement le thermomètre marquait 50°, pour 10 grammes de matière environ. En même temps, il y a eu dégagement de vapeur d'eau.

Si l'on répète la même expérience sur le sulfure de nickel, l'oxydation paraît encore plus rapide et plus violente. Aussitôt la pulvérisation opérée, il y a production de chaleur, la température passe rapidement de 15 à 60°, et l'on observe une production de vapeur d'eau.

Avec les sulfures de cobalt, de cuivre et de zinc, l'oxydation n'est pas assez vive pour donner lieu à ce phénomène de chaleur.

Les chimistes savent combien le sulfure rose de manganèse s'oxyde facilement lorsqu'on le lave ou qu'on le dessèche à 100° ; nous avons remarqué des cas où au contraire il conserve sa couleur sans altération, et ne s'oxyde pas. En effet, si on le fait bouillir assez longtemps avec du chlorhydrate ou du tartrate d'ammoniaque ou tout autre sel d'ammoniaque, il peut être séparé du liquide sans s'oxyder et même être desséché à l'étuve sans subir de traces d'altération. L'expérience exécutée avec le sulfure vert n'a pas donné d'aussi bons résultats : si on le dessèche à l'étuve, la partie exposée à l'air s'oxyde légèrement.

Ces faits montrent l'extrême oxydabilité des sulfures métalliques et sont confirmés par une expérience encore plus frappante que nous a présentée le sulfure de manganèse. Voici comment nous opérons pour provoquer ce phénomène. Une quantité pas trop considérable de sulfure de manganèse couleur chair est lavée avec soin à l'eau pure sur un filtre en papier; la couche superficielle du sulfure s'oxyde à l'air, mais une partie notable comprise entre la surface extérieure et le papier n'a pas le temps de s'altérer; le filtre est rapidement comprimé entre des doubles de papier brouillard, puis porté dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré ; au bout de trois jours on le retire du vide, et au contact de l'air il s'échauffe immédiatement, devient rouge, incandescent, brûle le papier ; il se dégage de l'acide sulfureux, et il reste du sulfate et de l'oxyde brun salin de manganèse. Si on ne lave pas avec attention le sulfure, qu'il reste du sel de maganèse ou du sulfure d'ammonium, l'oxydation n'a pas lieu. Il nous a paru intéressant de faire le même essai avec d'autres sulfures, mais

notre attente a été déçue, ni le sulfure de fer, ni celui de nickel ou de cobalt n'ont présenté cette oxydabilité excessive à laquelle a donné lieu le sulfure de manganèse. Pour le sulfure de fer, surtout, nous attendions l'incandescence ; elle eût expliqué l'incendie de certaines houillères. Jusqu'à présent on connaissait bien le pyrophore de Gay-Lussac qui est un sulfure de potassium très-divisé, mais on ignorait que les sulfures des métaux non-alcalins pussent présenter un phénomène analogue. L'exemple que nous citons comble donc cette lacune.

Observations sur la préparation du glycol éthylénique par la méthode de MM. Hüfner et Zeller ; par M. Henri GROSMEINTZ.

En préparant du glycol par la méthode de MM. Hüfner et Zeller, j'ai cherché à me rendre compte des causes qui en diminuent le rendement.

Je rappellerai que cette méthode consiste à chauffer au réfrigérant ascendant, pendant 36 heures, un mélange de 5 parties de bromure d'éthylène, 4 parties de carbonate de potassium et 16 parties d'eau. J'ai adapté à la suite du réfrigérant un appareil à potasse, qui retenait l'acide carbonique, et j'ai recueilli dans le brome les gaz qui n'étaient pas absorbés par l'appareil à potasse. J'ai obtenu ainsi 175 grammes de bromures qui résultaient de 1200 grammes de bromure d'éthylène.

J'ai purifié ces bromures par des lavages à la potasse et à l'eau, et les ai soumis à la distillation fractionnée.

Le liquide commence à bouillir au-dessous de 100°, mais la température s'élève rapidement jusqu'à 180°, où il ne distille qu'une très-faible quantité de liquide. Puis le thermomètre s'élève un peu et reste stationnaire entre 185-190°, où la totalité du liquide distille. Cette portion est formée de bromure d'éthylène bromé.

On voit, d'après ce qui précède, que le gaz carbonique est accompagné d'une forte proportion d'éthylène bromé, formé en vertu de la réaction :

$$2C^2H^4Br^2 + K^2CO^3 = 2C^2H^3Br + CO^2 + 2KBr + H^2O.$$

Ce dégagement d'éthylène bromé donne lieu à une perte notable de matière dans la préparation du glycol.

De l'emploi de la lie de vin ; par M. Paul MULLER.

Depuis quelques années on a utilisé, pour l'extraction de l'acide tartrique, les résidus de l'expression et de la distillation des lies de vin qui n'étaient employés auparavant que pour la fabrication de la potasse ou même tout simplement comme engrais. Cette nouvelle industrie s'est particulièrement développée en Allemagne et en Autriche. La fabrique de MM. Wagenmann, Seybel et Cie produit aujourd'hui 4000 quintaux d'acide tartrique avec les lies de vin.

La distillation de la lie donne une eau-de-vie assez recherchée dans certaines contrées. Cette eau-de-vie est forte, elle marque au moins 52°; si on l'étend à 50°, elle devient trouble. Quel est le principe ou quels sont les principes qui sont insolubles dans l'alcool à 50°? C'est ce que je n'ai pu établir. Tout ce que je puis dire, c'est que ce n'est pas l'alcool amylique. L'eau-de-vie a une odeur forte, *sui generis*, ne ressemblant en rien à l'odeur fétide des phlegmes de l'industrie.

Pour la fabrication de l'acide tartrique, on peut employer indifféremment les résidus de la distillation de la lie et les produits de son expression. Quand on veut se servir de la lie distillée, il faut toutefois l'employer immédiatement, fraîche, au sortir du tonneau. La température peu élevée du printemps suffit pour déterminer dans la lie une fermentation énergique qui détruit le tartre. La lie exprimée et séchée à l'air se conserve au contraire indéfiniment. Pour obtenir l'acide tartrique, on traite la lie par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout la crème de tartre, on neutralise la solution filtrée par de la chaux, et on obtient ainsi du tartrate de chaux qu'on décompose comme de coutume.

Un hectolitre de vin donne à peu près 4 litres de lie. Un hectolitre de lie, soumis à une forte pression, donne environ 65 litres d'un petit vin d'assez mauvais goût, toujours plus pauvre en alcool que le vin dont provient la lie. Le résidu de la lie desséchée à l'étuve à 100° est environ de 30 %. Ce résidu renferme des matières organiques, du ferment et des sels, entre autres de la crème de tartre en quantité variable.

Les analyses nombreuses que j'ai faites m'ont montré que, dans une même région, la lie présente une composition variable. Mes analyses ont toutes porté sur des lies de vins blancs d'Alsace. La richesse des lies en tartre dépend de l'acidité du moût.

J'ai montré (*Bulletin de la Société centrale d'agriculture*, juin 1876) que l'acidité du vin ne varie plus sensiblement au bout des 8 mois qui suivent la récolte. L'acidité du moût de raisin est due principalement au tartrate acide de potasse. Ce sel, soluble dans l'eau sucrée ou dans le moût, est presque insoluble dans l'eau alcoolisée ou dans le vin. A mesure que le moût fermente, le bitartrate devient insoluble et se dépose dans la lie.

En analysant ma récolte de 1875, j'ai trouvé que le moût des grands vins renfermait par litre 7gr,50 d'acide évalué en acide tartrique, et qu'après le premier soutirage, en mars, le vin n'en contenait plus que 6gr,82. Le moût des vins ordinaires renfermait par litre 9gr,55 en acidité totale, et le vin, après le premier soutirage, 6gr,82. Le moût des vins de qualité inférieure renfermait 11gr,60 d'acide par litre, et le vin, après le premier soutirage, 7gr,15.

Cette différence entre l'acidité du moût et celle du vin provient d'une élimination de tartrate acide de potasse. Au premier soutirage, les vins fins ont perdu par litre 1gr,70 de crème de tartre, les vins ordinaires 6gr,80, et les vins de qualité inférieure 12 grammes. La lie de vin fin renfermait 4 % de tartrate acide, celle des vins ordinaires 15 %, et celles des vins de qualité inférieure plus de 20 %. Comme le vin nouveau donne 4 à 5 % de lie, ces chiffres correspondent à la quantité de tartre qui a disparu du vin. J'ai répété ces analyses sur ma récolte de 1876 et j'ai obtenu la même concordance. On voit donc qu'on ne peut utiliser en Alsace que les lies des vins ordinaires pour la fabrication de l'acide tartrique. Les lies des vins fins sont trop pauvres en tartre pour qu'on puisse exécuter avec profit les longues et fastidieuses filtrations exigées pour cette industrie.

Ce travail a été fait au laboratoire des hautes études à la Sorbonne.

Dosage de l'extrait sec des vins par la densimétrie, par M. E. HOUDART.

J'ai montré (*Bulletin de la Société chimique*, 20 juin 1877) dans un travail fondé sur plus de cinq cents analyses des vins les plus divers que la dessiccation de 25 centimètres cubes de vin au bain-marie, prolongée durant 4 heures après disparition complète du liquide, donne des extraits de poids toujours comparables, exempts

d'eau, et sans qu'on s'expose à des pertes notables et indéfiniment croissantes de glycérine et d'éther.

Cette méthode, quelque précise qu'elle soit, ne peut malheureusement pas être utilisée par le commerce. Elle exige presque un laboratoire pour être exécutée.

Mais si l'on observe que tout vin peut être considéré comme une solution d'alcool et d'extrait dans une grande quantité d'eau, on peut prévoir qu'il puisse exister une relation entre les densités des divers vins et les poids d'eau, d'alcool et d'extrait dont ils sont formés.

C'est cette relation que j'ai cherchée, en me basant sur les nombreux dosages d'extraits que je rappelle plus haut.

J'ai trouvé d'abord qu'il existait un rapport presque constant entre les densités d'un vin privé d'alcool par distillation, et ramené à son volume primitif avec de l'eau distillée, et le poids d'extrait contenu dans la liqueur. Si l'on prend au moyen d'un aréomètre (donnant les 2 décigrammes par litre) la densité, avec 3 décimales, de la liqueur vineuse exempte d'alcool et ramenée au volume initial, et si l'on multiplie les deux dernières décimales par le nombre 2,25 on obtient le poids de l'extrait correspondant à celui qu'aurait donné la méthode de la dessiccation suivie comme je l'indique ci-dessus. Cette méthode, très-précise dans ses résultats, oblige toutefois à une série de manipulations qu'il est difficile de demander aux personnes peu habituées à ces sortes de recherches, manipulations que l'on peut éviter au moyen de la méthode suivante :

On détermine le titre alcoolique du vin et l'on cherche dans la table de Gay-Lussac, donnant les densités des mélanges d'eau et d'alcool à 15°, le poids correspondant du litre d'un mélange d'eau et d'alcool dans les proportions indiquées par le degré centésimal que l'on vient de constater. D'autre part, on prend avec un densimètre donnant 2 décigrammes par litre la densité du vin normal que l'on étudie (1). On fait la différence entre les deux densités. Si l'on multiplie cette différence par 2,06, on obtient le poids de l'extrait correspondant à la méthode par dessiccation.

C'est ce que démontre le tableau suivant. Nous y rapportons

(1) J'ai fait construire par M. Salleron un densimètre spécial pour ces essais ; l'étendue de son échelle correspond aux limites extrêmes des densités de nos vins de table, aussi je lui donne le nom de *Baroenomètre*.

seulement quelques-uns de nos nombreux dosages. Nous avons vérifié notre méthode sur des vins blancs et rouges de cépages et de provenances très-divers, dont les titres alcooliques ont varié de 7° à 15° centésimaux, et dont les poids d'extrait s'élèvent de 15 à 30 grammes par litre. Toutefois le coefficient 2,06 ne paraît pas s'appliquer aux vins notablement sucrés.

On remarquera que les erreurs atteignent une moyenne de 0gr,4 par litre, erreur que peut donner la méthode des dessiccations à 100°.

Tableau comparatif des poids d'extraits obtenus par la dessiccation et par la densimétrie.

	PROVENANCE.		[illegible]	TITRE alcoolique.	EXTRAITS par dessiccation.	EXTRAITS par procédé E. Houdart.	DIFFÉRENCES.
BORDELAIS.	Château Batouilley Médoc.	1874	996	11°	23,56	23,5	»
	— St-Laurent.....	1874	995	11°	21,05	21,3	+0.3
	— Dubrassier Malesseuses.	1874	996	10,9	23,32	23 4	+0.1
	Château By	1870	995	11	21,44	21,3	—0.3
	Côtes Bassens	1870	995,5	10,9	22,24	22.4	+0.2
	Entre Deux Mers, blanc..	1874	995	9,2	16,80	16.4	—0.4
BOURGOGNE ET CENTRE.	Beaujolais	1870	995	10,5	19,62	19.9	+0.3
	Cher.....	1875	996	9,3	18,71	18,4	—0.3
	—	1875	996	7,8	15,69	15.4	—0.2
	Chuion.....	1875	994	9,4	15.60	15.2	—0.4
	Bourgogne blanc	1875	995	9,5	17,07	17.4	+0.4
MIDI.	Villeveyrac (Hérault)	1875	999	7,2	20, »	20.»	»
	— même vin.		999	7,2	19,81	20.»	»
	Loupian (Hérault)	1875	998	8,5	21,62	21,5	—0.1
	Mézé (Hérault).....	1875	996	9,4	19,93	19.7	—0.2
	Lacastillone....(Hérault).	1876	994,5	12,3	23,52	23.7	+0.2
	Pommerol, non viné.....	1876	995,5	10,»	19,12	19.6	+0.5
	— vine. — .	1876	988,5	15,»	17,08	16.6	—0.3
	Conilhac..... Aude)..	1875	996	9,8	20,45	20.7	+0.3
	Conilhac ..... — ..	1876	993	14,5	24, »	24.2	+0.2
	Oupia ..... — ..	1876	993	14,8	25,92	26.1	+0.2
	Rayssac	1876	994,5	12 6	23,64	23 9	+0.3
	Narbonne ..... — ..	1876	1000	7,9	23,64	24.»	+0.4
	Minervois.....	1876	991	14,6	20,91	21.1	+0.2
	Narbonne Aude)...		994,5	10,2	17,48	17 9	+0 5
	Petit — — . .		994,5	10,2	17,55	17 9	+0.15
	— — même vin. .		994,5	10,2	17,68	17 9	0.28
	— — — ...		994,5	10,2	17.08	17,9	—0.32
	— — — .. .		994,5	10,2	17.28	17,9	—0.12
					87.17 / 5	=17.4	+0.5

Lorsqu'on opère à une température supérieure ou inférieure à 15°, on doit faire subir au résultat une correction analogue à celle que l'on applique dans l'alcoométrie, correction que j'indiquerai dans une table que je publie à part.

Matières colorantes nouvelles dérivées de l'anthracène; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Un mélange de glycérine et d'acide sulfurique concentré réagit d'une manière assez remarquable sur les matières colorantes de la série de l'anthracène, pour donner naissance à de nouveaux corps, doués aussi de propriétés tinctoriales.

J'ai principalement étudié l'alizarine et l'alizarine mononitrée.

On chauffe un mélange composé de :

1 partie alizarine en pâte ;
2 — glycérine blanche ;
2 — acide sulfurique à 66°.

L'alizarine dont j'ai fait usage est de l'alizarine n° 1 pour violet, de la maison Meister, Lucius et Brüning. C'est de l'alizarine presque pure.

Le liquide devient rapidement brun foncé, et il se forme un abondant dégagement de gaz et de vapeurs renfermant un peu d'acide sulfureux et d'acroléine. Une température d'environ 200° doit être maintenue quelque temps pour arriver à la transformation de l'alizarine. On laisse refroidir, on verse dans une grande quantité d'eau et on jette sur filtre.

Le produit jaune verdâtre qui reste insoluble, après plusieurs lavages à l'eau chaude, est repris par un mélange à parties égales d'eau et d'alcool froids, qui en extrait facilement une matière colorante de la famille de l'alizarine, mais présentant avec celle-ci de grandes différences.

En teinture, on obtient des rouges et roses plus jaunes, des violets plus bleus, des puces moins rouges et plus nourris, des noirs plus beaux qu'avec l'alizarine.

La soude, l'ammoniaque et le carbonate de soude donnent des solutions rouge orangé, ce qui différencie suffisamment cette matière colorante de l'alizarine, dont les liqueurs alcalines sont violettes.

Si à ces solutions on ajoute de l'alcool, elles deviennent

dichroïques, rouges par transmission, vertes par réflexion, à la façon des sels de chrome.

La solution alunique présente les caractères de celle de l'alizarine.

Les autres propriétés physiques, telles que résistance au savon, aux acidulages, au chlore, etc., sont les mêmes que pour l'alizarine.

La mononitroalizarine du commerce, provenant de la « *Anilin und Soda Fabrik* » de Mannheim, se transforme sous les mêmes influences, et donne naissance à des matières colorantes assez curieuses.

Les proportions à employer, le traitement après réaction, sont ceux que nous avons indiqués pour l'alizarine.

En traitant par la soude les eaux de lavage, on constate la formation d'un précipité bleu foncé indigo, que le sel d'étain et la soude réduisent en donnant naissance à un liquide rose qui se recouvre d'une fleurée bleu verdâtre.

Le précipité resté sur filtre se compose de deux corps bien différents, assez faciles du reste à séparer, au moyen d'un mélange d'eau et d'alcool froids.

Le corps qui se dissout le mieux dans ce véhicule teint les mordants d'*alumine en violet*, les mordants forts de fer et les mélanges de fer et d'alumine en noir bleu, les *mordants de fer faibles en gris très-bleu*, ressemblant à l'indigo.

Le second corps donne, en teinture, un noir assez beau, un violet grisâtre, et, au lieu de rouge, de rose et de puce, *des bruns cachou* sans mélange de rouge.

C'est, à notre connaissance, la première fois qu'on ait signalé un corps teignant les mordants d'alumine en brun.

Ces deux matières colorantes résistent bien au savon, moins bien au chlore, et sont détruites par les acides forts.

On connaît déjà des corps de la série de l'anthracène, teignant les mordants d'alumine en violet.

L'un est obtenu par l'action de l'ammoniaque, en vase clos, sur l'anthrapurpurine, découverte par Perkin dans l'alizarine brute. Il semblerait être identique avec la purpuramide de Stenhouse.

L'autre, livré au commerce, il y a un an environ, sous le nom d'*anthraviolet*, par MM. Gauhe et Cie, de Barmen, ne présente pas, au point de vue pratique et industriel, un bien grand intérêt. D'après les essais de M. N. Potier (*Société industrielle de Rouen*,

septembre et octobre 1876), l'anthraviolet teint difficilement et peu également, et les nuances obtenues ne résistent ni au son, ni au savon, ni au chlore.

Une matière colorante solide, donnant une gamme de tons analogues à ceux du campêche, et pouvant remplacer celui-ci en particulier dans les couleurs-vapeurs si peu stables où on l'emploie aujourd'hui, présenterait un sérieux intérêt.

L'une des deux matières colorantes que j'ai obtenues avec la nitroalizarine semble bien près de réaliser ces conditions.

Quelle peut être la constitution de ces nouveaux corps? Il est peu probable que ce soient des produits de réduction. Les termes de la série de l'alizarine, inférieurs à celle-ci, ne jouissent plus de propriétés tinctoriales.

Ce ne sauraient être non plus des produits d'oxydation, car nous nous trouverions presque dans les conditions qui ont mené M. de Lalande à la synthèse de la purpurine, et nous n'avons pas trouvé traces de ce corps, facile à caractériser.

On est presque forcé d'admettre que la molécule de la glycérine entre directement en jeu, et de considérer les corps dont nous avons parlé comme des glycérides.

Je me réserve d'étudier, sous le même point de vue, les différentes matières colorantes, telles que: purpurine, isopurpurine, etc., de la série de l'anthracène, et même les termes non colorants, tels que: l'anthraquinone et les nitroanthraquinones.

Mulhouse, 22 juin 1877.

Sur les combinaisons de la quercite avec les acides acétique et butyrique; par L. PRUNIER.

I. — Les acides organiques se combinent à la quercite, et les premiers éthers de ce genre ont été découverts par M. Berthelot, qui a fait connaître des combinaisons stéariques, benzoïques et tartriques, en même temps qu'il établissait le rôle polyatomique de cet alcool. Les expériences qui vont suivre apportent un appui nouveau à ces déterminations premières.

Elles établissent surtout avec netteté le fonctionnement pentatomique de la quercite, conformément aux déductions tirées, notamment des expériences sur la nitroquercite.

Je décrirai d'abord trois combinaisons de la quercite avec l'acide butyrique, dont voici les équations de formation :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} + \underbrace{C^{8}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. butyrique.}} - H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{8}(C^{8}H^{8}O^{4})}_{\text{Monobutyrine.}}$$

$$C^{12}H^{12}O^{10} + 3(C^{8}H^{8}O^{4} - 3H^{2}O^{2} = \underset{\text{Tributyrine.}}{C^{12}H^{6}O^{4}(C^{8}H^{8}O^{4})^{3}}$$

$$C^{12}H^{12}O^{10} + 5(C^{8}H^{8}O^{4}) - 5H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{5}}_{\text{Pentabutyrine.}}$$

J'y joindrai les résultats relatifs à quelques acétines dont j'ai parlé antérieurement et qui forment une série entièrement parallèle.

II. — 1. Pour obtenir les combinaisons butyriques de la quercite, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à l'acide anhydre. L'acide ordinaire, quand on réitère son action, suffit, en effet, pour substituer cinq fois ($C^{8}H^{8}O^{4}$) à 5 ($H^{2}O^{2}$); de sorte que la pentabutyrine est le terme de stabilité auquel on arrive en chauffant en tubes scellés de 170 à 180° les résidus de la préparation des mono- et tributyrines en présence d'un excès d'acide butyrique.

Un second terme de stabilité, correspondant à 150-160°, est la tributyrine.

Enfin la monobutyrine prend naissance quand on chauffe 1 partie de quercite et 3 ou 4 parties d'acide. Dans ces conditions, beaucoup de quercite reste inattaquée et la monobutyrine obtenue est néanmoins mêlée avec un peu de composé supérieur.

2. Ces éthers ont des propriétés physiques assez semblables. Ils se présentent tous trois sous la forme de corps amorphes, incolores, solides ou visqueux, légèrement déliquescents. Leur odeur n'offre rien de spécial : celle de la pentabutyrine m'a paru se rapprocher de celle du beurre de cacao. Leur saveur est amère. Ils sont très-solubles dans l'éther, moins dans l'alcool et fort peu dans l'eau, à moins que cette dernière ne soit chargée d'un excès d'acide. Dans ce cas, l'éther reste dissous, et, par l'addition ménagée de l'eau, on peut séparer la pentabutyrine ou la tributyrine à l'état d'émulsion qui, bientôt, dépose la première ou est surnagée par la seconde.

3. Le mode de séparation et de purification suivi est exactement celui qu'a indiqué M. Berthelot, il y a vingt ans, pour isoler

les acétines, butyrines, valérines, etc., de la glycérine. On insiste seulement sur l'addition de la potasse jusqu'à réaction légèrement alcaline, afin d'enlever l'acide libre que ces corps dissolvent et retiennent opiniâtrément.

4. Les déterminations numériques fournies par les combustions de ces différents corps ont été contrôlées pour chacun au moyen de titrages alcalimétriques de l'eau de baryte ayant servi à la décomposition de chaque éther. Ce contrôle est de rigueur, ainsi que l'a fait également remarquer M. Berthelot.

Je réunis ici les résultats obtenus sur les trois composés :

Monobutyrine.

Trouvé.	Calculé $C^{12}H^{10}O^{8}(C^{8}H^{8}O^{4})$
C=51,3	C=51,1
H= 7,8	H= 7,6

Il reste un peu de composé supérieur. En effet, le dosage alcalimétrique conduit à 38,2 % d'acide. Théorie 37,6.

Tributyrine.

Trouvé.	Calculé $C^{12}H^{6}O^{6}(C^{8}H^{8}O^{4})^{3}$.
C=57,9	C=57,7
H= 8,2	H= 8,02

Même remarque que ci-dessus.

Dosage alcalimétrique 72 % d'acide, au lieu de 70,6 que comporte la théorie.

Pentabutyrine $C^{12}H^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{5}$.

Combustions.		Dosages alcalimétriques.	
Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
C=60,1	C=60,7	1° 85,0	85,6
H= 8,3	H= 8,15	2° 85,3	

Ici les résultats sont concordants avec les chiffres théoriques.

5. Comme on le voit, l'acide butyrique éthérifie facilement la quercite, comme il le fait pour les autres alcools, mais je n'ai obtenu jusqu'ici que les trois termes, mono-, tri- et pentabutyrique.

III. *Acétines.* — Ces combinaisons sont de tout point analogues aux combinaisons butyriques.

L'acide cristallisable, chauffé avec un excès de quercite, entre

100 et 120°, s'y combine assez lentement. On obtient surtout la monoacétine. Si l'on ajoute une très-petite quantité ($^1/_{100}$ environ) d'anhydride acétique et qu'on chauffe entre 130-140°, on obtient la triacétine. Pour obtenir la pentacétine, le procédé le plus avantageux, sans contredit, est celui de M. Schützenberger, par l'acide anhydre. Le mode de purification est identique à celui qui a servi pour les butyrines.

Les propriétés physiques se rapprochent également beaucoup : ce sont des composés amorphes, incolores, solides et cassants, parfois visqueux. Leur odeur n'est point désagréable, leur saveur est d'une amertume très-prononcée.

Les solubilités sont tout à fait semblables à celles des butyrines.

Ils ont fourni les résultats suivants :

Pentacétine $C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^5$.

Combustions.		Titrages alcalimétriques de l'acide régénéré.	
Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
C=51,15	C=51,30	81,0	80,20
H= 6,1	H= 6,00		

Triacétine $C^{12}H^6O^4(C^4H^4O^4)^3$.

		Titrages.	
Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
C=49,3	C=49,65	60,6	60,2
H= 6,4	H= 6,2		

La monoacétine $C^{12}H^{10}O^8(C^4H^4O^4)$ a fourni au titrage alcalimétrique 30,1 % d'acide régénéré, au lieu de 29,1 indiqué par la théorie.

Pas plus que pour les combinaisons butyriques, je n'ai rencontré de combinaison diacétique, en sorte que ces composés diacides, s'ils se forment dans la réaction, me paraissent assez peu stables pour se détruire pendant la purification du produit.

Enfin les liquides provenant de la saponification par la baryte fournissent de la quercite régénérée avec ses caractères spécifiques ordinaires.

Essais sur l'influence de divers sels dans le dosage du chlore par le nitrate d'argent et le chromate de potasse, par M. H. PELLET.

Dans bien des cas on peut avoir à doser le chlore en présence des arséniates, arsénites, phosphates, fluorures. Nous avons cherché s'il était nécessaire d'éliminer les acides arsénieux, arsénique, phosphorique, fluorhydrique. A cet effet nous avons composé des solutions renfermant 2 % de chacun des sels ci-dessus.

A 10cc de chacune des solutions on a ajouté 20cc d'eau, puis quelques gouttes de chromate de potasse. On a trouvé que pour arriver à la coloration rouge, on employait 0cc,1 environ de nitrate d'argent titré.

Ces premiers essais démontraient donc que les sels dont il est fait mention plus haut ne devaient pas influencer le dosage du chlore, puisque le chromate d'argent se formait avant le fluorure d'argent, le phosphate d'argent, etc. Pour confirmer ce point, à des solutions titrées de chlorure de potassium on a ajouté 20cc des solutions de fluorure, de phosphate, etc., et on a retrouvé des titres identiques à ceux obtenus sur la liqueur normale (à 0cc,1 près). Dans le dosage du chlore dans les cendres phosphatées on n'a donc pas à se préoccuper de la présence de l'acide phosphorique. Les iodures et bromures agissent comme les chlorures.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les causes d'erreur qu'entraine l'application de la loi des mélanges des vapeurs dans la détermination de leur densité; par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (1).

Les auteurs ont montré dans des communications précédentes (2) que la détermination des densités de vapeurs par diffusion est

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 975.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 220 et 333.

entachée d'une cause d'erreur provenant de ce que l'on emploie pour les vapeurs une loi de compressibilité et un coefficient de dilatation qui ne leur sont pas applicables. A cette cause d'erreur, s'en ajoute une autre : c'est l'inexactitude dans un grand nombre de cas de la loi de Dalton sur les mélanges des vapeurs.

En employant les densités théoriques des vapeurs qui entrent dans un mélange pour calculer la force élastique de chacune d'elles, on obtient une somme de pressions supérieures à la pression indiquée par l'expérience.

Si, au lieu de calculer la force élastique de chacune de ces vapeurs on veut déterminer la densité de l'une d'elles, connaissant la densité de l'autre et en appliquant la loi de Dalton, le résultat obtenu dépend du chiffre adopté pour cette autre vapeur.

Si l'on emploie le chiffre théorique, on trouve pour la seconde un nombre trop fort, et l'excès est d'autant plus grand que la proportion de la vapeur que l'on expérimente est plus faible dans le mélange. Soit ε, cet excès ; Δ, la densité d'une vapeur mêlée avec un gaz ou une autre vapeur ; δ, la densité théorique de cette vapeur et h sa force élastique calculée daprès cette densité, on a

$$\Delta = \delta \frac{1}{1 - \frac{\varepsilon}{h}},$$

équation qui montre que pour des valeurs de ε peu différentes les unes des autres, la densité Δ donnée par diffusion dépassera d'autant plus la densité théorique que la force élastique h de cette vapeur dans le mélange sera plus petite.

C'est ainsi que l'on a trouvé pour la densité de vapeur du chlorure de silicium, par diffusion dans le chlorure de carbone, en augmentant successivement la proportion de cette dernière vapeur, des nombres qui se sont élevés successivement à 6,27 ; 6,88 ; 7,45 et 8,20 ; dans les conditions normales, on trouve 5,94 à 6,0.

Les mêmes augmentations s'observent lorsqu'on détermine la densité de vapeur de PCl^5 prise par diffusion dans la vapeur de PCl^3. Pour une pression de 423^{mm} de PCl^5 dans le mélange, la densité obtenue vers 175° a été de 6,68 ; cette densité s'est élevée à 7,74 et même à 8,30 quand la pression est descendue à 168 et à 174^{mm}.

Si au lieu d'opérer la diffusion dans une vapeur, on la diffuse dans l'air, les résultats s'écartent moins de ceux que donne la

méthode directe, car alors la valeur de ε est très-petite. Les auteurs ont trouvé ainsi pour la densité de PCl^5 diffusé dans l'air :

Température.	Force élast. de PCl^5.	Densité.
144°,7	247	6,14
148 ,6	244	5,964
150 ,1	225	5,886
154 ,7	221	5,619
167 ,6	221,8	5,415
175 ,8	253,7	5,235
178 ,5	227,2	5,160

Sur le pouvoir rotatoire des substances dissoutes; par M. M. LANDOLT (1).

Depuis quelques années, plusieurs observateurs ont de nouveau attiré l'attention sur les variations que subit le pouvoir rotatoire des corps avec la température, la nature des dissolvants et la concentration des solutions. Ces influences sont considérables dans un grand nombre de cas, de sorte qu'aujourd'hui l'indication pure et simple du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ ne constitue pas une donnée suffisante si les trois facteurs, température, nature du dissolvant et concentration, ne sont pas connus en même temps.

Les variations du pouvoir rotatoire d'un corps avec la concentration peuvent, en général, être exprimées par une équation de la forme $[\alpha] = A + B\,q + C\,q^2 + D\,q^3 + \ldots$ dans laquelle A, B, etc., représentent des constantes et q les quantités pour cent du dissolvant inactif.

Si l'on introduit dans cette équation pour q le chiffre 100, on trouvera le pouvoir rotatoire pour la substance active à l'état de dilution extrême. Si, au contraire, q devient égal à 0, l'équation se réduit à : $[\alpha] = A$, et A représente le pouvoir rotatoire de la substance en absence de tout dissolvant. Ces deux chiffres, obtenus par extrapolation et surtout le dernier, n'offrent quelque valeur que dans le cas où la grande solubilité des corps a permis d'opérer sur des solutions très-concentrées et, d'autre part, si les expériences avec des dissolvants de natures différentes conduisent au même résultat. L'auteur a cherché à apprécier les

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 901 et 914.

erreurs qu'on peut commettre par une extrapolation de ce genre, en opérant sur des corps liquides, tels que essence de térébenthine gauche ou droite, nicotine, tartrate d'éthyle dont le pouvoir rotatoire spécifique peut être déterminé directement, et sur un corps solide, le camphre, qui présente une forte solubilité dans un grand nombre de dissolvants. Dans ses expériences, l'auteur a écarté soigneusement toutes les causes d'erreur; les déviations ont été observées avec une approximation de $\pm 0,03\,^0/_0$; la longueur des tubes a été déterminée au moyen du cathétomètre; toutes les pesées ont été réduites au vide; les déviations ainsi que les densités se rapportent à 20° (eau à 4° = 1). La source lumineuse était la flamme du bec Bunsen colorée par le chlorure de sodium. Enfin les dissolvants employés étaient purs.

Nous allons résumer très-brièvement les résultats obtenus par l'auteur :

Essence de Térébenthine gauche. Point d'ébullition 160—162°; densité à 20° = 0,86290.

$$[\alpha]_D = 37°,010.$$

En solution alcoolique (5 expériences, q variant de 10 à 90).

$$[\alpha]_D = 36°,974 + 0,0048164\,q + 0,0001331\,q^2.$$

En solution benzénique (7 expériences, q variant de 10 à 90).

$$[\alpha]_D = 36°,970 + 0,021531\,q + 0,000066727\,q^2.$$

En solution acétique (6 expériences, q variant de 10 à 90).

$$[\alpha]_D = 36°,894 + 0,0215553\,q + 0,00013687\,q^2.$$

On le voit, les premiers chiffres de ces trois équations (A) se rapprochent très-sensiblement du chiffre 37°,010 déterminé directement; il est vrai que l'extrapolation n'est que de 10; si l'on considère les solutions plus étendues, contenant 50 °/₀ et au-dessous du corps actif, on trouve des différences beaucoup plus grandes dépassant 1°.

Essence de Térébenthine droite. $[\alpha]_D = 14°,147$.

En solution alcoolique (3 expériences, q variant de 27 à 78).

$$[\alpha]_D = 14°,173 + 0,011782\,q.$$

Nicotine. Point d'ébullition 246°,6 à 246°,8. Densité à 20°. = 1,01101.

$$[\alpha]_D = 161°,55.$$

En solution alcoolique (6 expériences, q variant de 10 à 85).

$$[\alpha]_D = 160°,83 - 0,22236\,q.$$

Le pouvoir rotatoire diminue donc avec la solution, tandis qu'il augmente pour les essences de térébenthine.

En solution aqueuse (7 expériences, q variant de 10 à 91).

$$[\alpha]_D = 115^\circ,019 - 1,70607\,q + \sqrt{2140,8 - 108,867\,q + 2,5572\,q}.$$

Le pouvoir rotatoire est abaissé très-considérablement par l'eau; la solution contenant 10,0845 °/₀ d'eau, fournit le chiffre 133°,85, et la solution, qui renferme 91,0269 °/₀ de ce liquide, donne le chiffre 75°,53. Ces variations considérables obligent de chois une formule plus compliquée pour représenter graphiquement le phénomène. Si l'on pose dans l'équation donnée plus haut $q = 0$, il vient $[\alpha]_D = 161^\circ,29$.

Tartrate d'Éthyle droit. Densité à 20° = 1,1989;

$$[\alpha]_D = 8^\circ,306.$$

En solution alcoolique (3 expériences, q varient de 22 à 77,5).

$$[\alpha]_D = 8^\circ,409 + 0,018667\,q.$$

En solution dans l'alcool méthylique (5 expériences, q variant de 22,5 à 84,5).

$$[\alpha]_D = 8^\circ,418 + 0,062466\,q - 0,00034786\,q^2.$$

En solution aqueuse (3 expériences, q variant de 30 à 86).

$$[\alpha]_D = 8^\circ,090 + 0,20032\,q.$$

Camphre. En solution acétique (3 expériences, q variant de 34,7 à 84,1).

$$[\alpha]_D = 55^\circ,49 - 0,13723\,q.$$

En solution dans l'éther acétique (3 expériences, q variant entre 46 et 85).

$$[\alpha]_D = 55^\circ,15 - 0,04383\,q.$$

En solution dans l'éther monochloracétique (3 expériences, q variant entre 45,8 et 85,8).

$$[\alpha]_D = 55^\circ,70 - 0,06685\,q.$$

En solution benzénique (3 expériences, q variant entre 36,9 et 75,7).

$$[\alpha]_D = 55^\circ,21 - 0,1630\,q.$$

En solution dans la diméthylaniline (3 expériences, q variant entre 42,8 et 84,9).

$$[\alpha]_D = 55^\circ,78 - 0,1491\,q.$$

En solution dans l'alcool méthylique (3 expériences, q variant entre 50,6 et 88,7).

$$[\alpha]_D = 56^\circ,15 - 0,1749\,q + 0,0006617\,q^2.$$

En solution alcoolique (5 expériences, q variant entre 45,3 et 90,3).

$$[\alpha]_D = 54^\circ,38 - 0,1614\,q + 0,000369\,q^2.$$

Quoique l'extrapolation soit considérable (35 à 50), les valeurs de A sont assez constantes.

L'ensemble des observations de l'auteur démontre que les chiffres qu'on déduit des équations en y posant $q = 0$, concordent sensiblement pour les divers dissolvants ; on peut donc les adopter comme représentant le pouvoir rotatoire des corps en l'absence de tout dissolvant.

Il n'en est pas de même des chiffres calculés pour une dilution extrême, qui ne présentent par conséquent aucune valeur ; ces chiffres étant faciles à déduire des équations, nous nous dispenserons de les donner ; qu'il nous suffise de dire que, dans le cas du camphre, ils varient de 38°,9 (solution benzénique) à 50°,8 (solution dans l'éther acétique).

Sur le point de combustion ; par M. A. MITSCHERLICH (1).

L'auteur appelle *point de combustion* la température à laquelle un corps est oxydé par l'oxygène pur, que cette oxydation réside en une simple fixation d'oxygène ou en un dédoublement de la molécule. Il a imaginé des procédés et des appareils qui permettent de déterminer ce point avec exactitude pour les gaz, les liquides et les corps solides, volatils ou non ; il ne publie aujourd'hui que la première partie de son mémoire, qui renferme la description de ces procédés et appareils et qui ne peut, par conséquent, être résumée brièvement.

CHIMIE MINÉRALE.

Action du gaz chlorhydrique sec à diverses températures sur les sulfates ; par M. C. HENSGEN (2).

M. Thomsen a déja montré que, contrairement à l'opinion généralement admise, l'acide chlorhydrique décompose les sulfates en solutions étendues : ces sels sont décomposés par leur équivalent

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1171.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1671 et 1674 et t. X, p. 259.

d'acide chlorhydrique en lui cédant les deux tiers de la base. Les résultats obtenus par l'auteur l'ont conduit à une conclusion analogue.

Sulfate de potassium. — A froid, ce sel n'est pas attaqué par le gaz acide chlorhydrique ; à 100°, ses cristaux se corrodent à peine sur les arêtes. A 360°, une certaine quantité d'acide sulfurique est mise en liberté et peut être recueillie dans de l'eau. La décomposition est presque complète au rouge naissant.

Sulfate de sodium. — Ce sel anhydre se comporte comme le sulfate de potassium. Mais le sulfate hydraté ($SO^4Na+10H^2O$) est complétement décomposé par l'acide chlorhydrique à la température ordinaire, et même à — 17°, quoique plus lentement. Le sel commence par fondre dans son eau de cristallisation en produisant un abaissement considérable de température. Celle-ci s'élève ensuite de nouveau pour rester stationnaire à 53—55°. En même temps, il se dépose du chlorure de sodium sous la forme d'une poudre cristalline. La quantité de NaCl formée correspond sensiblement à la décomposition complète du sulfate.

Sulfate de lithium. — Il se comporte comme les sulfates de potassium et de sodium, mais il y a toujours du lithium d'entraîné (sans doute à l'état de chlorure). Le sulfate hydraté (SO^4Li+H^2O) absorbe l'acide chlorhydrique avec élévation de température et se transforme totalement en chlorure.

Sulfate de calcium, de baryum et de strontium. — Les expériences entreprises au rouge naissant confirment les résultats déjà obtenus par M. Boussingault (1), la décomposition par HCl est presque complète.

Le *sulfate de magnésium* anhydre n'est attaqué qu'au rouge naissant par le gaz chlorhydrique sec, mais sa transformation en chlorure n'est pas complète.

Le sulfate de magnésium cristallisé absorbe le gaz acide chlorhydrique à la température ordinaire; il se liquifie et le liquide produit laisse déposer un sel cristallin qui est le sel à $6H^2O$. L'acide chlorhydrique agit donc seulement en enlevant 1 molécule d'eau.

Sulfate de cuivre. — Le sulfate anhydre est fortement attaqué par HCl sec; il paraît se former une combinaison $SO^4Cu+2HCl$. Cette action à déjà été étudiée par M. Kane en 1836. L'absorption de HCl a lieu avec dégagement de chaleur; le sel brunit, perd son

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 593.

état pulvérulent et paraît humide. Le produit formé, exposé à l'air sec (sur de la chaux) perd de nouveau HCl pour régénérer le sulfate de cuivre anhydre.

A une température élevée, le sulfate de cuivre anhydre n'est pas sensiblement attaqué par le gaz chlorhydrique.

Le sulfate mono-hydraté (SO^4Cu+H^2O) se comporte comme le sulfate anhydre ; c'est ce qui avait fait penser à M. Kane que l'acide chlorhydrique peut remplacer l'eau dans cette molécule $2HCl$ contre H^2O ; mais différentes circonstances telles que l'état d'humidité et la couleur donnent plutôt lieu de supposer que l'acide chlorhydrique a déplacé l'acide sulfurique. Il serait possible, au surplus, que cette décomposition ne fût que partielle.

La combinaison de sulfate de cuivre et d'acide chlorhydrique joue sans doute un rôle important dans la fabrication du chlore par le procédé Deacon. Chauffé dans un courant d'air ou d'oxygène, elle donne en effet lieu à un dégagement de chlore et de vapeur d'eau.

Le sulfate de cuivre à $5H^2O$ est complétement transformé en chlorure cuivrique, qui se sépare en cristaux contenant $2H^2O$.

Sur un fer météorique très-riche en nickel trouvé dans la province de Santa-Catharina (Brésil); par **MM. E. GUIGNET et G. OZORIO DE ALMEIDA** (1).

Ce fer météorique renferme 36 % de nickel et 64 % de fer, ce qui correspond à peu près à la formule Fe^2Ni. Densité = 7,75 (moyenne des densités du fer et du nickel, en tenant compte de la composition).

Il est plus dur que le fer, prend un beau poli et ne s'altère pas à l'air humide. Ce sont là des qualités qui pourront engager à fabriquer un alliage de fer et de nickel dans ces proportions pour les usages industriels.

Sur les cristaux d'oxyde de fer magnétique formés pendant le grillage d'un minerai spathique; par **M. BOUSSINGAULT** (2).

Ces cristaux ont été trouvés par M. Duthu dans une lézarde des parois d'un four à griller. Le minerai grillé est un fer spa-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 917.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1007.

thique renfermant, indépendamment d'une gangue quartzeuse, des carbonates de manganèse et de chaux; l'oxyde ferreux y est dans la proportion de 45 à 55 %. Les cristaux observés sont des octaèdres réguliers, avec faces en trémies; ils sont magnétiques sans polarité. Ils sont implantés sur une croûte de fer oligiste à structure cristalline. Leur composition est celle de l'oxyde magnétique Fe^3O^4.

Sur un silicate de baryte cristallisé obtenu artificiellement; par **M. E. PISANI** (1).

Ce silicate qui a pour composition $3SiO^3Ba+2H^2O$, a été trouvé à plusieurs reprises dans des flacons contenant depuis longtemps une solution d'hydrate de baryte. Les cristaux qui sont, en général, très-petits, sont des prismes orthorhombiques de 97°,4′; ils sont allongés suivant la grande diagonale et ressemblent aux cristaux de barytine de Pribram, en Bohême. Ils sont formés par les faces dominantes m, p, a^1 auxquelles se joignent les facettes $b^1/_2$, $b^1/_6$, g^1 et quelquefois h^1. Angles : $mm = 97°,4'$; a^1a^1 sur $p = 133°,45'$.

Ce silicate fond en un émail blanc; il est efflorescent et à peine soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout de petites quantités.

Analyse des gaz de la grotte de Royat; par **M. Et. FINOT** (2).

L'analyse de la grotte du chien a donné :

Acide carbonique.....	25,38	25,69
Oxygène.....	18,46	20,13
Azote.....	56,16	54,18

Si l'on défalque l'acide carbonique, on trouve que l'oxygène et l'azote sont à peu près dans les mêmes rapports que dans l'air dissous dans l'eau, soit :

Oxygène.....	24,74	27,10
Azote.....	75,26	72,90

L'auteur présume que ces gaz résultent du dégagement de l'air dissous dans les eaux pluviales, ces eaux pénétrant peu à peu

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1056.
(2) *Annales de Chimie et de Phys.* (5), t. IX, p. 135. — Septembre 1876.

dans le sol, où elles continuent à se charger d'acide carbonique, pour abandonner ensuite la totalité des gaz lorsque leur température s'élève par suite de leur pénétration à une grande profondeur.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la constitution des dérivés cyanuriques; par M. A. FLEISCHER (1).

La combinaison de l'oxysulfure de carbone et de l'ammoniaque possède la formule de constitution $CO<^{AzH^2}_{SAzH^4}$, c'est le *thiocarbamate d'ammonium* (Voy. *Dictionnaire de chimie*, de Wurtz, t. III, p. 85). Dans une première note (*Voy.* t. XXVI, p. 345), l'auteur a énuméré les raisons qui luttent en faveur de cette formule; ces raisons ayant paru insuffisantes à M. Claus, il a cherché à apporter de nouvelles preuves expérimentales. Il fait voir aujourd'hui qu'en chauffant, en vase clos, le thiocarbamate d'ammonium avec du bromure d'éthyle, on obtient un corps cristallisé fusible à 108° qui possède toutes les propriétés du thiocarbamate d'éthyle $CO<^{AzH^2}_{SC^2H^5}$ et qui diffère totalement de la combinaison isomérique, sulfocarbamate d'éthyle ou xanthogénamide $CS<^{AzH^2}_{OC^2H^5}$.

Pour les développements théoriques dans lesquels entre l'auteur, nous devons renvoyer au mémoire original; de même, nous ne pouvons reproduire ici la discussion à laquelle ce mémoire a donné lieu (*Voy.* à ce sujet : M. Nencki, *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1008 et p. 1552; A. Claus, *ibid.*, p. 721, p. 1165; A. Fleischer, *ibid.*, p. 1459).

Sur les acides sulfodicarboniques; par M. H. WELDE (2).

A l'effet de préparer l'éther $S<^{CS.OC^2H^5}_{CO\ OC^2H^5}$, l'auteur a fait agir l'éther chloroxycarbonique sur le xanthogénate (thiosulfo-éthyl-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 988.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1044.

Brown l'a fait voir (*Bull. Soc. chim.*, 1863, p. 372), mais ils ont obtenu un résultat négatif.

Lorsqu'on chauffe à 100°, pendant plusieurs jours, l'acide mucique avec de l'acide bromhydrique saturé, on le transforme en un acide peu soluble dans l'eau froide et cristallisant dans l'eau bouillante en belles aiguilles soyeuses, de la formule :

$$C^6H^4O^5 = C^6H^{10}O^8 - 3H^2O.$$

Cet acide a reçu le nom d'*acide déhydromucique ;* il est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther ; l'alcool le laisse déposer en lamelles. Il est bibasique.

Sel de baryum $C^6H^2O^5.Ba + 2^1/_2H^2O$. ($3H^2O$ si le sel s'est déposé à basse température). — Aiguilles réunies en faisceaux, peu solubles dans l'eau froide.

Sel de calcium $C^6H^2O^5.Ca + 3H^2O$. — Lamelles ou petites aiguilles incolores qui s'effleurissent facilement.

Sel d'argent $C^6H^2O^5.Ag^2$. — Précipité blanc, insoluble dans l'eau.

L'*éther éthylique* $C^6H^2O^5(C^2H^5)^2$, cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques, incolores, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 46-47°. L'anhydride acétique n'agit pas sur cet éther, ce qui semble montrer que l'acide déhydromucique ne renferme pas d'oxhydryles alcooliques.

L'hydrogène naissant transforme l'acide déhydromucique en un acide cristallisé, fusible vers 140°, dont l'étude n'est pas achevée. L'action de la chaleur sur l'acide déhydromucique est intéressante ; chauffé avec beaucoup de ménagement, cet acide se sublime sans altération, sans fondre préalablement ; si, au contraire, l'on applique brusquement la chaleur, l'acide se dédouble en acide pyromucique et gaz carbonique :

$$C^6H^4O^5 = C^5H^4O^3 + CO^2.$$

Si le produit est soumis à une seconde distillation, le dédoublement est complet et, à part une trace de résidu charbonneux, il ne se forme pas d'autres corps.

Dérivés de l'acide pyruvique ; par M. C. BŒTTINGER (1).

I. Action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide pyruvique. — En traitant le pyruvate d'argent par l'hydrogène sulfuré, l'auteur

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1061.

avait obtenu un acide cristallisé auquel il avait assigné la formule $C^3H^4O^2S$ (t. XXVI, p. 547). Depuis il a trouvé que cet acide renferme H^2 en plus, qu'il possède par conséquent la formule d'un acide thiolactique (mercaptan lactique)

$$C^3H^6O^2S = CH^3—CH.SH—CO^2H.$$

Voici le procédé qui lui a permis d'obtenir un rendement suffisant, environ 30 °/₀, en acide thiolactique. Le pyruvate d'argent, en suspension dans l'eau, est traité par l'hydrogène sulfuré, puis le vase bien bouché est abandonné à lui-même pendant huit jours. Le liquide filtré est concentré en bain-marie pour chasser l'acide acétique qu'il contient, filtré et évaporé à consistance sirupeuse. Le produit est traité un grand nombre de fois par l'éther, le liquide éthéré est distillé, et le résidu est exposé à l'air dans une capsule. Après une quinzaine de jours, on obtient ainsi une masse cristalline, grasse au toucher, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante.

L'acide thiolactique cristallise en plaques rectangulaires, transparentes, fusibles à 141°; les impuretés, même en petite quantité, abaissent considérablement le point de fusion. Sa solution est précipitée par le nitrate mercureux, mais l'acétate de plomb et le chlorure mercurique n'y produisent des dépôts qu'autant qu'elle aura été neutralisée par l'ammoniaque ; ces précipités sont tout à fait insolubles dans l'eau, très-solubles, au contraire, dans les acides.

L'acide chromique, en solution étendue, transforme l'acide thiolactique en acide acétique. L'auteur n'est pas parvenu à dédoubler cet acide par l'acide sulfurique étendu en acide formique et sulfaldéhyde.

Le composé $C^6H^8SO^5 = C^3H^4O^3 + C^3H^4SO^2$ décrit antérieurement peut être transformé en acide thiolactique lorsqu'on le traite par l'hydrogène sulfuré, ou mieux encore par l'acide iodhydrique à la chaleur du bain-marie.

II. Action du zinc sur l'acide pyruvique. — La réduction de l'acide pyruvique par le zinc a déjà été étudiée par Debus (1864, t. I, p. 40), et ce savant avait obtenu deux acides dont l'un semblait identique avec l'acide lactique ; l'autre acide, qui forme un sel de calcium insoluble dans l'alcool bouillant, n'avait pas été étudié. Lorsqu'on fait agir le zinc en grenaille ou en poudre sur une solution alcoolique d'acide pyruvique, avec ou sans addition de petites quantités d'acide chlorhydrique, on ne constate

pas de dégagement d'hydrogène au début, et on obtient à la fin un mélange de sels de zinc d'où l'eau froide extrait du lactate et du pyruvate non attaqué ou du dipyruvate de zinc ; l'acide lactique est l'acide éthylidéno-lactique.

La portion des sels de zinc que l'eau ne dissout pas étant décomposée par l'hydrogène sulfuré, on obtient un acide sirupeux qu'on transforme en sel de potassium acide. Ce dernier sel cristallise en lamelles hexagonales, dures, anhydres et très-peu solubles dans l'eau froide ; il possède la composition du *diméthyltartrate acide de potassium.*

$$C^6H^9O^6K = \begin{array}{l} CH^3—C(OH)—CO^2H \\ \quad\quad\quad | \\ CH^3—C(OH)—CO^2K. \end{array}$$

Le *sel de potassium neutre* cristallise en aiguilles anhydres, beaucoup plus solubles dans l'eau. Le sel de baryum

$$C^6H^8O^6.Ba + 3^1/_2H^2O.$$

forme de magnifiques aiguilles groupées en rosaces, à peine solubles dans l'eau froide ; il perd son eau vers 180-200°. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et l'ammoniaque le précipite de la solution. Le *sel calcique* est à peu près insoluble dans l'eau et dans le chlorure d'ammonium. Le *sel magnésien* est soluble ; les *sels mercurique* et *plombique* sont insolubles. Le *sel de cuivre* est peu soluble dans l'eau, mais les acides et l'ammoniaque le disolvent aisément.

L'équation suivante rend compte de la formation de l'acide diméthyltartrique.

$$\begin{array}{c} CH^3—CO—CO^2H \\ CH^3—CO—CO^2H \\ \text{2 mol. d'acide pyruvique.} \end{array} + H^2 = \begin{array}{c} CH^3—C(OH)—CO^2H \\ \quad\quad\quad | \\ CH^3—C(OH)—CO^2H \\ \text{Acide diméthyltartrique.} \end{array}$$

Sur la transformation de l'anhydride citraconique en anhydride xéronique, par **M. R. FITTIG** (1).

L'anhydride citraconique ne distille pas entièrement sans se décomposer : il entre en ébullition vers 213-214° et cette température se maintient assez longtemps ; plus tard la température

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1189.

s'élève jusqu'au-dessus de 300°, en même temps que le contenu du vase prend une couleur de plus en plus foncée. Les parties qui passent entre 220 et 270°, étant agitées avec l'eau, laissent une huile qui, soumise à la distillation avec les vapeurs aqueuses, fournit de l'*anhydride xéronique* (*Voy.* t. XXVI, p. 502). Cette décomposition de l'anhydride citraconique est accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique ; elle a lieu déjà à une température relativement base, vers 160° environ. La proportion d'anhydride xéronique formé est toujours faible ; la plus grande partie de la substance se transforme en une matière goudronneuse volatile au-dessus de 280°.

Action des acides bromhydrique et iodhydrique sur les acides non saturés. par **M. R. FITTIG** (1).

I. Acides maléique et fumarique (En commun avec M. L. Dorn). — Comme on l'a dit déjà antérieurement, l'acide ou l'anhydrique maléique se dissolvent dans l'acide bromhydrique saturé et, au bout de quelques instants, la solution laisse déposer des cristaux qui, lavés à l'eau froide, constituent l'acide fumarique pur. Mais si, au lieu de laver les cristaux, on les dessèche directement, ils renferment environ 27 °/₀ de brome et sont formés d'un mélange d'acide fumarique et d'acide monobromosuccinique, que l'eau sépare facilement en ses composants, le dernier acide étant très-soluble dans l'eau, tandis qu'il est presque insoluble dans l'acide bromhydrique saturé.

La proportion d'acide bromhydrique peut varier entre 3 et 18cc pour 1 gramme d'acide ou d'anhydride maléique, sans que la composition du produit qui se dépose change ; il contient toujours 27 °/₀ de brome, ce qui correspond à peu près à un mélange de molécules égales d'acide fumarique et d'acide monobromo-succinique. L'hypothèse que ces deux corps soient combinés est peu probable, puisque l'eau froide enlève immédiatement l'acide monobromo-succinique.

L'acide fumarique n'est pas du tout attaqué à froid par l'acide bromhydrique ; à 100° l'acide se dissout rapidement et se transforme en acide monobromosuccinique fusible à 159° ; si l'on em-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1191. — C'est une suite à la note publiée dans le t. XXVI, p. 503.

ploie 4^{cc} d'acide bromhydrique pour 1 gramme d'acide fumarique, la combinaison est complète. C'est là certainement le meilleur mode de préparation de l'acide monobromosuccinique. Cet acide est très-peu stable ; par l'ébullition de ses solutions il se dédouble rapidement en acide bromhydrique et acide fumarique ; si l'on remplace l'eau par de l'acide bromhydrique non saturé, le dédoublement a lieu encore.

II. Acides citraconique, itaconique et mésaconique (En commun avec M. A. Landolt). — L'acide citraconique ou son anhydride se dissolvent aisément dans l'acide bromhydrique ; mais la solution étant conservée dans des vases bien fermés, laisse déposer, au bout de quelques jours, de petits cristaux durs dont la quantité augmente rapidement. Si l'on a opéré à basse température ces cristaux constituent l'acide citrabromopyrotartrique pur et ne contiennent pas d'acide mésaconique.

L'acide citrabromopyrotartrique bien débarrassé d'acide bromhydrique par une exposition prolongée sur la potasse, est plus stable que le dérivé chloré correspondant ; on peut le faire cristalliser dans l'eau, même dans l'eau bouillante, sans le décomposer, et on l'obtient alors sous forme de beaux cristaux clinorhombiques que M. Arzruni a mesurés. Ces cristaux ne perdent pas de leur poids à 100° et fondent, en se décomposant, à 148°. Soumis à une ébullition prolongée pendant plusieurs heures avec l'eau, l'acide citrabromopyrotartrique se dédouble en acide bromhydrique, gaz carbonique et acide *méthacrylique*. Si l'on sursature préalablement l'acide de carbonate sodique, ce dédoublement a lieu très rapidement. Dans les deux cas, il se forme une petite quantité d'acide mésaconique.

L'acide itaconique finement pulvérisé ne se dissout pas dans l'acide bromhydrique, mais se transforme, au bout de quelques jours, en cristaux durs d'acide itabromopyrotartrique pur. L'acide bromé se dépose dans l'eau en cristaux clinorhombiques brillants, fusibles à 137° et moins solubles dans l'eau que l'acide citrabromopyrotartrique. L'eau bouillante le dédouble en acide bromhydrique, gaz carbonique et un acide solide ; il ne se forme pas trace d'un composé volatil avec les vapeurs aqueuses. Le carbonate sodique, en solution étendue fournit les mêmes produits que l'eau. Une petite quantité d'acide itaconique paraît être régénérée dans les deux cas. Les auteurs continuent l'étude de cette réaction.

L'acide mésaconique n'est pas non plus attaqué par l'acide bromhyrique froid et, si l'on élève la température à 100-140°, il fournit l'acide citrabromopyrotartrique ; un acide mésabromopyrotartrique n'existe donc pas.

On le voit, on retrouve entre les acides pyrocitriques des rapports analogues à ceux qui existent entre les acides maléique et fumarique, et c'est l'acide mésaconique qui doit être comparé à ce dernier acide.

III. Acides crotonique et isocrotonique (En commun avec M. A. Alberti). — Ces deux acides se dissolvent immédiatement dans les acides bromhydrique et iodhydrique et la solution, abandonnée à la température ordinaire à 0°, laisse déposer les produits d'addition. L'acide crotanique fournit avec l'acide iodhydrique deux acides iodobutyriques isomériques dont l'un fusible à 110° et l'autre liquide, comme Hemilian l'avait déjà vu (t. XXII, p. 182). Avec l'acide bromhydrique, on obtient un produit liquide qui est très probablement un mélange de deux acides bromobutyriques isomériques. L'acide isocrotonique (crotonique liquide ou quarténylique) au contraire ne semble donner qu'un seul acide butyrique substitué.

L'action des bases sur les deux produits d'addition de l'acide crotonique a déjà été étudiée par Hemilian qui a obtenu deux acides oxybutyriques isomériques ; les auteurs croient que cette réaction n'est pas très-nette et qu'une partie du produit d'addition se dédouble simplement en ses deux composants ; du moins ont-ils constaté que le produit d'addition bromé régénère une notable proportion d'acide crotonique solide par la simple ébullition avec l'eau.

Le produit d'addition de l'acide isocrotonique traité par les alcalis fournit de l'acide crotonique solide. Les auteurs confirment le fait observé par Hemilian que l'acide isocrotonique se transforme en acide crotonique par la simple action de la chaleur ; ils n'ont cependant jamais réussi à opérer une transformation complète.

Les produits d'addition des acides crotonique et isocrotonique fournissent facilement de l'acide butyrique normal lorsqu'on les traite par l'amalgame de sodium et l'eau, tandis que le même réactif est sans action aucune sur les acides crotonique et isocrotonique.

Enfin les auteurs ont démontré l'identité de l'acide chlorecro-

tonique préparé avec l'acide trichlorobutyrique et de celui dérivé de l'éther acétylacétique; cette identité, probable théoriquement avait été mise en doute par Sarnow.

IV. Acide cinnamique (En commun avec M. F. Binder). — Cet acide s'unit à froid aux acides bromhydrique et iodhydrique; avant que tout l'acide soit dissous, la solution commence déjà à déposer le produit d'addition. Au bout de quelques jours de contact, la transformation est complète; les acides formés sont dédoublés très-facilement par la chaleur, tant qu'ils sont encore humides. On les sèche par conséquent à la température ordinaire sur la chaux et on les fait cristalliser dans le sulfure de carbone bien sec. L'acide *bromohydrocinnamique* est en lamelles nacrées fusible à 138° en se décomposant; il est très-peu soluble dans le sulfure de carbone. L'acide *iodohydrocinnamique* ressemble à l'acide bromé, mais il est plus soluble dans le sulfure de carbone et fond déjà à 119-120° en noircissant.

Sur la formation des dérivés azoïques; par M. A. FLEISCHER (1).

L'auteur a cherché à transformer les anilides des acides bibasiques en corps azoïques, en les oxydant directement; ses recherches ont principalement porté jusqu'ici sur la diphénylsulfo-urée. L'acide chromique et l'acide permanganique ne changent pas ce corps en azobenzol, mais il paraît se former de la phénylsulfocarbimide et de la diphénylurée. L'acide azotique fumant l'attaque violemment; la solution, versée dans l'eau, fournit des flocons que l'alcool dissout incomplétement; la partie soluble est un mélange et l'auteur n'a pu en retirer un principe défini; la partie insoluble dans l'alcool se dissout dans l'acide nitrique concentré et se dépose, au bout de quelque temps, en petits cristaux jaunes. L'analyse assigne à ce corps la formule du tétranitro-azoxybenzol $C^{12}H^{6}(AzO^{2})^{4}Az^{2}O$.

L'auteur a étudié encore l'action de l'acide sulfurique concentré sur la diphénylsulfo-urée; lorsqu'on chauffe doucement, la sulfo-urée substituée entre en dissolution; il se dégage du gaz sulfureux et des quantités notables d'oxysulfure de carbone. L'étude des autres produits n'est pas encore achevée, toutefois

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 982.

l'auteur croit que l'acide sulfanilique véritable ou phénylsulfamique a pris naissance dans cette réaction.

Sur la constitution des dérivés de la benzine; par M. E. WROBLEVSKY (1).

L'auteur a démontré, dans une note précédente (t. XXV, p. 466), qu'il existe dans la benzine deux atomes d'hydrogène qui se trouvent dans la position *méta* par rapport à l'hydrogène 1 ; ces deux atomes d'hydrogène peuvent être désignés par les chiffres 3 et 5. Aujourd'hui, il fait voir qu'il existe également dans la benzine deux atomes d'hydrogène qui se trouvent dans la position *ortho* par rapport à ce même hydrogène 1 ; on peut les désigner par les chiffres 2 et 6. Voici la démonstration : La dibromoparatoluidine possède une constitution analogue à celle de la metabromo-metanitroparatoluidine (1. 3. 4. 5.); en effet, si dans la première on remplace AzH^2 par I, on obtient un dibromo-iodotoluène fusible à 86°, et le même corps peut être dérivé de la métabromo-métanitroparatoluidine, en substituant I à AzH^2, réduisant ensuite le groupe AzO^2 et le remplaçant enfin par Br. La dibromo-iodotoluène fusible à 86° est donc le dimétadibromo-paraïodotoluène (1. 3. 4. 5).

Il fournit un dérivé nitré CH^3-C^6HBr^2I (AzO^2) qui, distillé avec la vapeur d'eau et cristallisé dans l'acide acétique, se présente sous la forme d'aiguilles aplaties, fusible à 69°. Le produit de réduction de ce dérivé nitré est une toluidine dimétadibromo-paraïodée CH^3-$C^6HBr^2I(AzH^2)$ (1. 2. 3. 4. 5) cristallisant en aiguilles fusibles à 64°; l'amalgame de sodium lui enlève peu à peu le brome et l'iode et la convertit en *orthotoluidine* (1. 2); pour que l'action soit complète, il faut la chaleur du bain-marie maintenue pendant quatre semaines.

Le dérivé acétylé de cette base

$$CH^3\text{-}C^6HBr^2I(AzHC^2H^3O)$$

cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles à 121° ; l'auteur l'a nitré, mais il n'est pas arrivé, en employant les réactions de Griess, à remplacer par H le groupe $AzHC^2H^3O$ du dérivé nitré.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1055.

Alors, il a transformé la dimétadibromo-paraïodo-orthotoluidine en dimétadibromo-para-orthodiiodotoluène

$$CH^3—C^6HBr^2I^2(1.2.3.4.5)$$

composé volatil avec les vapeurs aqueuses et cristallisant en prismes fusibles à 68° et peu solubles dans l'alcool. L'acide nitrique d'une densité de 1,5 décompose ce corps en mettant de l'iode en liberté, tandis que l'acide nitrique fumant (1) le transforme en un dérivé nitré $CH^3-CBr^2I^2(AzO^2)$ (1. 2. 3. 4. 5. 6) cristallisant en tables fusibles à 127°. Avec l'étain et l'acide chlorhydrique, ce dernier fournit un produit amidé solide que l'amalgame de sodium convertit à la longue (action prolongée pendant six semaines au bain-marie) en *orthotoluidine*. (1. 6)

Ces expériences montrent qu'en remplaçant les atomes hydrogènes 2 ou 6 par $Az\ H^2$, on obtient, dans les deux cas, de l'orthotoluidine ; les positions 2 et 6 sont donc équivalentes.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Perfectionnement dans le traitement des tissus imprimés ou teints avec du noir d'aniline; par M. ORR (2).

Les pièces teintes ou imprimées par les procédés habituels sont passées, sur un rouleau, dans un bain bouillant de bichromate de potasse à 25 grammes par litre, un peu acidulé, ou d'acide chromique libre, en quantité correspondante. Le passage doit durer au moins une minute. Les tissus sont ensuite lavés à l'eau bouillante et au savon, puis séchés et soumis à un bain froid de chlorate d'alumine ou d'un autre chlorate, contenant 1 partie de sel pour 60 p. d'eau. Les tissus sont séchés de nouveau, puis soumis à l'action de la vapeur pendant 30 minutes. Ce vaporisage est supprimé si le passage au chlorate a eu lieu à l'ébullition.

Le noir ainsi obtenu ne verdit plus.

(1) L'auteur ne dit pas ce qu'il entend par acide nitrique fumant; est-ce l'acide d'une densité supérieure à 1,5 ou inférieure? (*Réd.*)

(2) Brevet n° 115,003, pris le 13 octobre 1876. — *Moniteur de la Teinture*, 1877, p 73.

Sur le noir d'aniline par les sels de vanadium; par M. HOMMEY (1).

L'auteur a expérimenté la méthode de teinture en noir d'aniline reposant sur l'emploi des sels de vanadium et recommandée par M. A. Guyard; il a reconnu que cette méthode conduit plus facilement au but que les anciens procédés et donne un noir plus beau. En premier lieu, le traitement préalable de la laine par le bichromate de potasse, le sulfate de cuivre et un acide devient superflu. Il suffit de laisser traîner la laine pendant 20 à 30 minutes dans un bain contenant par litre d'eau 80 grammes de chlorhydrate d'aniline, 40 grammes de chlorate de potasse, 0gr,1 de vanadate d'ammoniaque et 5 à 10 grammes d'acide chlorhydrique; ce dernier a principalement pour but de saturer l'alcali restant dans la laine par suite du désuintage. On étend la laine dans une pièce chaude et on la passe le lendemain au chromate. Pour les draps épais, l'auteur recommande de les passer à deux reprises dans le bain de teinture, d'abord sans vanadium, puis, après expression, dans le même bain additionné de vanadium.

Cette nouvelle méthode s'applique très-bien à la teinture de tissus mixtes, laine et soie ou laine et coton. Si l'on emploie un bain plus faible que celui indiqué ci-dessus, le coton se teint en vert foncé et la laine en nuance réséda; après le passage au chromate, le coton est teint en noir brillant, avec une nuance violette, tandis que la laine prend une couleur jaune brun ou olive; on obtient ainsi des changeants d'une grande beauté.

L'auteur ne pense pas que le prix des sels de vanadium soit un obstacle sérieux pour l'application de ce procédé.

Sur un procédé pour empêcher le verdissage des noirs d'aniline; par MM. KOECHLIN frères. (2)

Les noirs d'aniline soumis à des agents réducteurs, acide sulfureux ou hydrogène sulfuré, prennent une couleur verdâtre, due à la production d'émeraldine. On obtient un noir plus oxydé, ne donnant plus d'émeraldine par les réducteurs acides et alca-

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1876, p. 263.

(2) Pli cacheté déposé à la *Société industrielle de Mulhouse* le 9 avril 1876 et ouvert le 20 novembre.

lins et, par conséquent, ne verdissant plus lorsqu'on soumet le noir d'aniline ordinaire, imprimé et fixé, à une oxydation acide, à la température de 75°. Les oxydants employés sont certains sels ferriques, l'acide chromique, certains chlorates facilement décomposables, comme le chlorate d'alumine, etc. Le sel ferrique nécessaire s'obtient comme il suit :

20 kilogr. sulfate ferreux dissous dans 60 à 70 litres d'eau.
5 — bichromate de potasse.
15 à 18 litres acide sulfurique à 66°.

On prend 4 à 8 litres de ce liquide par cuve de teinture, pour 6 à 8 pièces, qu'on manœuvre pendant une demi-heure à 80°. On lave et on savonne.

Pour le genre *noir* et *bleu* solide, il faudrait laisser un léger excès de sel ferreux (l'acide chromique détruirait le bleu). On prendra 4 kilogrammes de bichromate au lieu de 5 kilogrammes.

Pour le genre *noir* et *orange*, on se servira de l'acide chromique à raison de 300 à 400 grammes par cuve de 6 à 8 pièces (soit 300 à 400 grammes bichromate et 250cc acide sulfurique) et opérant comme avec le sel de fer. Il reste à virer à l'orange ou chromate alcalin.

Production en teinture et en impression du noir d'aniline; par **M. GRAWITZ** (1).

Le noir d'aniline ordinaire verdit par l'acide sulfureux ; le noir parfait, tel que l'obtient l'auteur, ne verdit pas ; il ne se dissout pas dans l'acide sulfurique concentré, mais reste seulement en suspension.

La production du noir parfait exige que l'action de l'acide chromique ait lieu à la température de 80° ou au-dessus, et que les chlorates exercent la leur par vaporisage.

Il est délicat de conduire tout le temps l'opération à chaud avec l'acide chromique. Il vaut mieux opérer de la manière suivante :

On teint d'abord en noir imparfait dans un bain froid ou tiède, contenant 160 à 180 parties de bichromate pour 100 d'aniline.

(1) Brevet, n° 115160, pris le 21 octobre 1876. — *Moniteur de la Teinture*. 1877, p. 26.

Ce noir est ensuite traité, après rinçage, par un des mélanges suivants :

	N° 1.	N° 2.
Sulfate ferreux.....	20 kilogr.	» kilogr.
Bichromate.....	5 —	3 —
Acide sulfurique à 65°..	10 litres.	2,5 litres.
Eau.....	60 —	10,0 —

On prend 5 litres du premier mélange ou 2 litres du second pour 500 litres d'eau ; on chauffe au delà de 80° et on manœuvre environ pendant trois quarts d'heure en ajoutant un peu de réactif si c'est nécessaire.

Les chlorates qui, par vaporisage, exercent la même action sont les chlorates d'aniline et d'alumine. Le noir verdit toujours un peu par les chlorates. Les acides nitreux et hyponitrique, en général, les oxydants acides, agissent de même.

Teinture en noir d'aniline inverdissable ; par M. H. MALHERBE (1).

Le procédé breveté par l'auteur produit un noir inverdissable, sans compliquer le travail des noirs ordinaires ; il supprime en outre le travail des chlorates et des sels métalliques.

La base du procédé est l'emploi d'une préparation d'aniline formée par la combinaison de l'aniline avec les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique. Le coton est plongé dans une dissolution de cette préparation, puis tordu légèrement et plongé dans une dissolution chaude de bichromate à 3 %. On laisse refroidir et reposer pendant quelques heures, après quoi on passe dans une nouvelle solution chaude de bichromate, mais très-légère, d'où le coton sort d'un noir parfait, ne verdissant pas. On termine par un rinçage.

Note sur quelques couleurs-vapeur obtenues avec la nitro-alizarine ; par M. L. STAMM (2).

Un tissu teint en alizarine devient orange sous l'influence des vapeurs nitreuses, ainsi que l'a montré M. Strobel ; cette trans-

(1) *Moniteur de la Teinture*, 1877, p. 49.

(2) *Moniteur de la Teinture*, 1877, p. 17. (Extrait du *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.*)

formation est due à la production de nitro-alizarine (1). L'auteur a cherché à obtenir des couleurs-vapeur avec cette nitro-alizarine, devenue un produit commercial.

La plus intéressante de ces couleurs est celle qu'on obtient avec l'alumine. C'est un orange rougeâtre, assez terne après simple lavage, mais devenant très-vif après savonnage.

Voici les proportions qui fournissent les meilleurs résultats :

Nitro-alizarine commerciale à 15 %....	1 litre.
Acide acétique.....	½ —
Acétate de chaux à 18°.....	100cc
Acétate d'alumine à 15°.....	250cc

L'acide acétique est nécessaire, dans le but d'empêcher la formation d'une laque avant l'impression ; l'acétate de chaux avive la couleur (un excès la ternirait). On peut remplacer l'acétate d'alumine par le nitrate (200cc à 20° B. ; on emploie alors 150cc acétate de chaux au lieu de 100cc) ; les nuances sont plus foncées et plus rouges, mais moins belles.

L'huile peut être ajoutée avec avantage aux couleurs épaissies à l'amidon.

Le pyrolignite de fer ne donne, avec la nitroalizarine, que des violets ternes et sales. Le prussiate rouge fournit de beaux puces, solides au savon ; avec 150 à 200 grammes de prussiate par litre de nitroalizarine, on obtient un puce assez foncé ; avec le double de prussiate, on a une nuance se rapprochant du noir, mais repassant au puce après savonnage.

Avec les mordants de chrome, on obtient des grenats.

Ce qui fait le mérite des couleurs fournies par la nitroalizarine, c'est leur grande solidité et la manière dont elles résistent au savonnage, à l'avivage et même à l'action du chlore.

Jaunes au chromate de plomb par vaporisation, obtenus au moyen du chlorate de chaux ; par MM. STORCK et de CONINCK (2).

La solution verte de chlorate de chrome, obtenue par double décomposition entre le chlorate de baryte et l'alun de chrome,

(1) Voir le mémoire de M. Rosenstiehl, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVI, p. 63.

(2) *Moniteur de la Teinture*, 1877, p. 30. (Extrait du *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*.)

étant concentrée à chaud, devient finalement rouge orangé et renferme alors de l'acide chromique. Si l'action de la chaleur a lieu en présence d'acétate de plomb, il se produit un précipité de chromate de plomb.

Un échantillon de calicot, plongé dans cette solution prend, par le vaporisage, une nuance jaune de chrome assez intense, qui résiste aux lavages et qui vire à l'orange par un passage en chaux.

L'impression, par ce procédé, présente certaines difficultés provenant, d'une part, de l'action de l'acide chromique sur les fibres; d'autre part, de la fixation de l'oxyde de chrome en même temps que du jaune dont la nuance est ainsi ternie. Les auteurs y arrivent en employant l'amidon grillé comme épaississant et en incorporant au mélange une quantité convenable d'oxyde de plomb précipité. Dans ces conditions, lorsque les proportions de chlorate de chrome, d'oxyde et d'acétate de plomb sont bien établies, on obtient un jaune vif, en même temps que l'altération des fibres est reduite au minimum.

Revue des brevets français.

111485. — *Perfectionnements dans la production des teintures d'aniline.* — Wolff et Betley, repr. par Armengaud aîné; 12 février.

Ces teintures sont produites par l'action du chlore, du brome ou de l'iode sur l'aniline mélangée ou non de toluidine et dissoute dans l'acide chlorhydrique. La couleur est précipitée par un sel de soude.

111489. — *Mode de tannage rapide des peaux et cuirs de toute espèce par l'emploi de l'air ambiant.* — Bouis et Jogand, 52, rue Sainte, à Marseille; 18 février.

Le procédé est basé sur le refoulement continu de l'air dans les cuves.

111493. — *Liquide destiné à protéger le bois contre les termites.* — Dierès-Monplaisir, repr. par Thirion, 95, boulevard Beaumarchais; 15 février.

Ce liquide est une solution de soude caustique et d'acide arsénieux, en proportions convenables.

111505. — *Procédé économique de fabrication d'extrait et d'eau de javelle.* — MILLOT, rue de la Mare, à Châlons-sur-Saône; 17 février.

L'extrait ou l'eau de javelle concentrée sont obtenus par le mélange de sulfate de soude cristallisé et de chlorure de chaux.

111525. — *Procédé et système d'appareils propres à la distillation des schistes et charbons pour la fabrication des huiles minérales.* — COMPAGNIE D'ÉCLAIRAGE ET DE CHAUFFAGE, repr. par Desnos, 13, boulevard Saint-Martin; 16 février.

111532. — *Fabrication en grand du nickel ou de ses alliages, le nickel étant tiré de ses oxydes, silicates ou sels en général naturels ou artificiels.* — GARNIER, repr. par Sanlaville, 35, boulevard Magenta; 15 février.

Le brevet revendique spécialement : 1° La fabrication industrielle d'une fonte de nickel, avec ou sans manganèse, dans le creuset ou le haut fourneau ;

2° L'affinage de la fonte ainsi obtenue par des méthodes analogues à celles qu'on emploie pour le fer, c'est-à-dire puddlage, affinage et réduction directe des oxydes de nickel par le charbon dans un haut fourneau. On sépare par l'aimant ou par lévigation le nickel de sa gangue, écoulée dans le creuset du fourneau.

L'inventeur se réserve la préparation d'un alliage industriel de fer et de nickel, très-peu oxydable et d'une grande ténacité, produit par l'addition du nickel métallique à un bain de fer, d'acier ou de fonte.

111546. — *Procédé de soudage autogène des métaux.* — PIALLAT, repr. par Le Blanc et Pagès, 2, rue Sainte-Appoline; 16 février.

Ce procédé est basé sur l'emploi de silicates naturels ou artificiels, additionnés, dans certains cas, de chaux, de carbonate de chaux et d'alumine. Pour le soudage des fers ordinaires, on emploie les silicates alcalins.

111561. — *Fabrication et application à la teinture et à l'impression d'une série de couleurs dérivées de l'alizarine et de la purpurine ou directement de l'anthracène.* — GRAWITZ, 1, boulevard Henri IV; 18 février.

Ces couleurs sont : 1° les dérivés nitrés de l'alizarine et de la purpurine ; 2° les acides chloroxyalizarique et chloroxypurpurique.

1° On fait agir 1, 2 ou 3 molécules d'acide nitrique sur une solution refroidie d'alizarine ou de purpurine dans l'acide sulfurique ; on obtient ainsi trois séries de produits ;

2° Les acides chloroxyalizarique et chloroxypurpurique sont obtenus par l'action de l'acide chlorique ou perchlorique sur la solution sulfurique d'alizarine ou de purpurine. Ce sont des matières nouvelles, très-bon teint, qui s'emploient comme l'alizarine.

L'auteur revendique en outre la fabrication des dérivés amidés des produits nitrés ci-dessus, ainsi que les matières obtenues par l'action du cyanure de potassium sur ces mêmes produits et leurs dérivés d'oxydation.

111584. — *Composition dite tartrifuge Frouète et Ducoux, destinée à désincruster les chaudières à vapeur.* — Trouète et Ducoux, à Bordeaux ; 2 mars 1876.

Cette composition est formée de 10 % de talc de Venise en poudre, de farine de froment ou de biscuits broyés, de farine de haricots, d'extrait de campêche, de 20 % de graisse animale et de 30 % de sulfate de soude, le tout cuit ensemble.

111591. — *Procédés de traitement par voie humide des minerais de nickel magnésiens.* — Christofle et Bouilhet, 56, rue de Bondy ; 22 février.

Ces procédés sont applicables spécialement aux minerais de la Nouvelle-Calédonie, formés par un silicate double de nickel et de magnésie, et renfermant 14,67 % de nickel (1).

Le minerai de la Nouvelle-Calédonie se distingue par l'absence de soufre et d'arsenic, par la présence de la magnésie et de proportions variables de fer. L'administration de la colonie, se fondant sur des expériences effectuées au laboratoire du service des

(1) Voir à ce sujet *Bulletin*, t. xxvi, p. 419. — Voici, d'après les auteurs du brevet, la teneur en nickel de quelques autres minerais :

Minerais	du Mont-d'Or.....	6 %
—	du Mont Mou.....	8
—	de la baie de N'Ga.....	10
—	de Kanala.....	14
—	de provenance inconnue.	28

mines de Nouméa, a informé les intéressés que les minerais de nickel pouvaient sans doute être traités comme les minerais silicatés de fer, avec addition de calcaire. L'expérience a montré qu'on obtient en effet ainsi une fonte de nickel, renfermant du carbone, du silicium et du fer, mais cette fonte est impropre à la confection d'alliages, même après son affinage. Dans tous les cas, le minerai est trop peu abondant pour un traitement au haut fourneau. En outre, la nécessité de recourir à des procédés par voie humide pour priver le nickel du fer justifie l'application de ces procédés au minerai lui-même.

L'affinage de la fonte de nickel pourrait se faire d'après les principes suivants : dissolution dans un acide; neutralisation par la craie pour précipiter l'alumine et le fer; précipitation de l'hydrate nickel par la chaux ; réduction finale de l'oxyde de nickel par le charbon.

L'extraction directe du nickel par voie humide peut se faire par les deux procédés ci-dessous :

1° Le minerai réduit en poudre est dissous dans l'acide chlorhydrique, avec addition, vers la fin, d'acide nitrique ou de chlorure de chaux pour suroxyder le fer. La solution étant saturée avec le minerai par des lavages méthodiques, est chauffée dans des vases en fonte émaillée, puis additionnée de 50 à 60 grammes d'acide oxalique par litre; par l'ébullition, l'oxalate de nickel se précipite. On traite ensuite ce sel par le procédé recommandé par M. Deville pour la purification du nickel commercial, c'est-à-dire qu'on calcine ce précipité à une température élevée avec de la chaux, dans un creuset brasqué.

2° La solution du minerai est traitée par le carbonate de chaux pour précipiter le fer (qui doit être suroxydé), on y ajoute alors du chlorure de baryum pour précipiter l'acide sulfurique s'il y en a afin qu'il ne puisse pas se former de sulfure par réduction. La solution décantée, qui ne renferme que des chlorures de nickel, de magnésium, de calcium et de baryum est abandonnée dans une cuve en maçonnerie, où on la traite à froid par une solution de chlorure de chaux. Celui-ci précipite une partie du nickel à l'état de sesquioxyde noir ; on achève cette précipitation par l'addition d'eau de chaux, privée de sulfates par le chlorure de baryum.

Clichy.—Imprimerie Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnières (740, 7-7).

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 6 JUILLET 1877.

Présidence de M. Grimaux.

a Société reçoit :

• *Contribucion al estudio del tanino de la yerba-mate* (*Ilex agayensis* St-Hil.), par Pedro N. ARATA.

• Le programme relatif au prix de 100,000 francs que le seil général de la Guadeloupe a décidé d'attribuer à l'inven- r d'un nouveau procédé d'extraction du jus de la canne ou de rication du sucre. Cette pièce est accompagnée d'une lettre nvoi de M. le président de la chambre de commerce de Paris.

M. P. DUMÉE, pharmacien à Meaux (Seine-et-Marne); Dr T. C. NUYS (professeur) State University à Monrse Co. Indiana ats-unis); Wm. H. GREENE, M. D. 1812 Gren street, Philadel- e (États-Unis), sont nommés membres non résidants.

. Riban présente un travail de M. Paul MULLER sur l'emploi a lie de vin.

. Gautier rend compte d'un procédé de dosage de l'extrait sec vins par la densimétrie, par M. E. HOUDART.

. Willm communique deux notes :

• Essais sur l'influence de divers sels dans le dosage du chlore le nitrate d'argent et le chromate de potasse, par M. H. PEL-

• Observations sur la préparation du glycol éthylénique par la hode de MM. Hüfner et Zeller, par M. Henri GROSHEINTZ.

. BOURGOIN a étudié l'action du brome sur l'acide pyrotar- ique.

. de Lalande présente un mémoire de M. PRUD'HOMME sur de velles matières colorantes dérivées de l'anthracène.

M. Gautier, à propos de cette communication, rappelle qu'il a déjà annoncé à la Société qu'il est parvenu à transformer entièrement la glycérine en produits de la série aromatique, parmi lesquels, outre des composés très-riches en carbone et en cours d'étude, il a pu distinguer le phénol et l'hydrure de benzoyle. C'est en traitant la glycérine par l'acide sulfurique, et lui faisant perdre ainsi de l'eau et de l'hydrogène, que se fait cette singulière transformation. La déshydratation des corps de la série grasse, leur oxydation avec perte d'hydrogène, le départ de HCl, constituent du reste, d'après M. Gautier, des méthodes générales pour passer de la série saturée à la série aromatique.

Parmi les composés que l'acide sulfurique produit par son action sur la glycérine, M. Gautier a obtenu un nouvel acide, l'acide disulfoglycérique, analogue à l'acide sulfoglycérique de Pelouze, et dont l'analyse répond à la formule $C^3H^5\left\{\begin{matrix}SO^4H\\SO^4H\\OH\end{matrix}\right.$. Tous ces sels paraissent incristallisables, sauf celui de potasse, qui est soluble dans l'eau, peu dans l'alcool, de saveur légèrement sucrée et amère, cristallisé en mamelons blanchâtres. C'est ce sel qui, lorsqu'on le chauffe, donne par sa décomposition à 180° l'alcoléine et les produits aromatiques ; toutefois la déshydratation sèche ne donne que des corps résineux.

M. L. Prunier décrit les combinaisons de la quercite avec les acides butyrique et acétique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Action du brome sur l'acide pyrotartrique ordinaire (2e mémoire); par M. Edm. BOURGOIN.

Le brome réagit vivement sur la plupart des matières organiques, quelquefois à la température ordinaire, le plus souvent à chaud et en vase clos. Lorsque l'on examine les résultats obtenus jusqu'ici dans cette direction, on est frappé de la diversité des produits signalés dans une même réaction et des contradictions existant parfois entre deux auteurs qui se sont occupés du même sujet. Déjà, à propos de mes recherches dans la série suc-

cinique, j'avais remarqué que quelques-unes de ces divergences devaient être attribuées en grande partie à ce que l'on n'avait pas opéré à des températures suffisamment fixes ; en d'autres termes, que la pureté du produit ou des produits de la réaction, ainsi que leur nature, dépendaient, non-seulement des rapports entre les matières réagissantes, mais aussi, et dans une large mesure, de la température. L'étude de l'action du brome sur l'acide pyrotartrique ordinaire va venir à l'appui de cette assertion.

D'après Lagermarck (1), lorsque l'on chauffe à 120° 10 parties d'acide pyrotartrique avec 24 parties de brome et 10 parties d'eau, on obtient les produits suivants : du bromoforme, du bromoxaforme, de l'anhydride bromocitraconique, un produit huileux à odeur de goudron, un acide incolore qui n'a pas été isolé à l'état de pureté.

En reprenant cette expérience dans les conditions précitées, j'ai obtenu un résultat beaucoup plus simple : il ne se forme en réalité qu'un seul corps cristallisé, ayant la composition de l'anhydride bromocitraconique de M. Kekulé, et possédant des propriétés très-analogues.

M. Kekulé ne donne de son curieux dérivé bromé qu'une courte description, sans doute très-exacte, car chacun connaît l'habileté et la précision de ce savant. Ayant observé quelques différences entre son composé et celui qui dérive de l'acide pyrotartrique, je décrirai ce dernier sous le nom d'anhydride bromocitrapyrotartrique, mot qui rappelle à la fois l'origine de ce corps et sa composition.

Ceci posé, voici un résumé des nombreuses expériences que j'ai faites pour déterminer l'action du brome sur l'acide pyrotartrique dans les proportions de deux molécules du premier pour une du second.

J'ai chauffé en vase clos le mélange suivant :

Acide pyrotartrique.....	10 grammes.
Brome.....	8cc
Eau.....	10

A la température de 100°, la réaction est extrêmement lente, car il ne faut pas moins de 190 heures de chauffe pour la terminer.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t. VI, p. 299, 1870.

Pendant tout ce temps, le bain d'huile a été maintenu à 100° au moyen d'un régulateur à gaz de Schlœsing.

A 115°, il faut 62 heures environ pour obtenir ce résultat. A 120°, 42 heures sont encore nécessaires, et non pas deux heures, comme on l'a dit. Enfin à 133-134°, l'absorption du brome est terminée en 9 heures (1) ; mais, à cette température, l'acide bromhydrique qui se dégage à l'ouverture des tubes est accompagné d'une grande quantité d'acide carbonique, et la réaction, tout en marchant dans le même sens que précédemment, perd de sa netteté.

Quoi qu'il en soit, lorsque l'opération est terminée, on trouve ordinairement dans chaque tube deux couches liquides qui se prennent chacune en cristaux par le refroidissement.

1° Une couche inférieure, dense, qui ne se forme toutefois que dans les derniers moments de chauffe, et dont on évite la formation en arrêtant à temps l'expérience.

2° Un liquide aqueux, incolore, qui se remplit brusquement de lamelles brillantes, nacrées, très-légères. Lorsque le refroidissement est très-lent, il se forme parfois des aiguilles cristallines qui impriment à la masse une structure fibreuse d'un bel effet. En égouttant ce dépôt, on recueille une eau-mère ne donnant à l'évaporation, en dehors des lamelles cristallines, que de l'acide bromhydrique.

Chose curieuse, les deux composés précédents, si différents d'aspect, ne sont en réalité constitués que par un seul et même corps répondant à la formule $C^{10}H^{3}BrO^{6}$.

Seulement, le premier est imprégné d'une petite quantité d'un carbure bromé, en proportion d'autant plus faible toutefois que la température à laquelle on a effectué la réaction a été moins élevée (2). C'est ainsi qu'au voisinage de 100°, ce produit secondaire se réduit en une seule gouttelette qui est insoluble dans l'eau et qu'il est facile de séparer, les cristaux étant au contraire très-solubles dans l'eau chaude. On obtient alors ces cristaux à

(1) Ce dernier essai démontre que Lagermarck a opéré à une température supérieure à 120° et même bien supérieure à 134°, puisqu'il dit qu'il se fait parfois dans les tubes un dépôt de charbon, ce que je n'ai observé dans aucun cas, même à 150°. L'acide normal de M. Reboul est moins stable, car à 145° le contenu des tubes prend une teinte noirâtre après 2 heures de chauffe.

(2) Je me suis assuré que ce corps n'est autre chose que celui que j'ai décrit dans ce recueil sous le nom de bromhydrate d'éthylène tribromé.

l'état de pureté, jouissant de toutes les propriétés de ceux qui dérivent du liquide aqueux. Voici leur analyse :

I. — 0,4505, brûlés par le chromate de plomb, ont donné :
Acide carbonique..... 0,518; Eau..... 0,083.

II. — 0,3205, de la matière précédente, fondue, ont donné :
Acide carbonique..... 0,369; Eau..... 0,054.

III. — 0,425, par la méthode de Carius, ont fourni 0,406 de bromure d'argent.

IV. — 0,152, de la matière précédente, fondue, ont fourni 0,146 de bromure d'argent.

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent aux chiffres suivants :

	I	II	III	IV	Théorie.
C^{10}....	31,36	31,4	»	»	31,41
H^3.....	2	1,87	»	»	1,57
Br.....	»	»	40,6	40,9	41,89
O^6.....	»	»	»	»	25,13

L'anhydride bromocitrapyrotartrique fond à 104-105°. J'ai vérifié ce point de fusion sur un grand nombre d'échantillons provenant d'opérations différentes et j'ai toujours trouvé un chiffre compris entre 104 et 105° (1). Il présente le phénomène de surfusion à un haut degré, car le bain d'huile dans lequel on le maintient fondu peut être graduellement refroidi d'une quarantine de degrés sans que la solidification ait lieu : il cristallise ensuite brusquement en reprenant son point de fusion primitif.

Sa densité à 23°, rapportée à celle de l'eau à 4°, est égale à 1,935.

Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans le chloroforme, même à chaud.

Il est très-peu soluble dans l'eau froide, ou mieux, il ne paraît susceptible de s'y dissoudre qu'à la manière des anhydrides, c'est-à-dire en se combinant avec les éléments de l'eau.

Lorsqu'on le chauffe dans un tube avec un peu d'eau sur une lampe à alcool, une partie se dissout, une autre fond en un liquide incolore, mais le tout entre en dissolution par l'agitation. La solution, quoique très-concentrée, puisqu'elle se prend parfois en masse du jour au lendemain, ne cristallise pas par l'addition de

(1) D'après M. Kekulé, l'anhydride bromocitraconique fond à 95°.

quelques cristaux du corps primitif. Est-elle étendue, on peut la concentrer à chaud, au bain d'eau, sans qu'il se dépose d'anhydride liquide au fond de la capsule. Lorsqu'on sature cette solution aqueuse par l'ammoniaque, et qu'on y ajoute ensuite peu à peu du nitrate d'argent, il se forme d'abord un précipité blanc qui disparaît par l'agitation, puis qui devient stable et très-abondant sous l'influence d'un excès de réactif. Ce précipité, qui se présente sous forme de fins prismes microscopiques, est très-peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Chauffé avec de l'eau, il prend rapidement une teinte brune.

Le bromocitraconate d'argent, dans les mêmes conditions, paraît-il, présente une stabilité plus grande. Cette différence entre les deux sels argentiques a déjà été signalée par Lagermarck, qui conclut cependant à l'identité de ces deux composés.

En résumé, l'anhydride bromocitrapyrotartrique, probablement isomérique avec l'anhydride bromo-citraconique de M. Kekulé, est le seul corps cristallisé qui prenne naissance quand on fait réagir deux molécules de brome sur une molécule d'acide pyrotartrique.

Dans aucun cas, je n'ai observé la formation du bromoforme, ni celle du bromoxaforme : j'ai assez multiplié mes expériences pour être tout à fait affirmatif sur ce point.

J'ajoute, enfin, qu'il ne se forme pas non plus trace d'acide bibromosuccinique, corps qui se produit si facilement, ainsi que nous l'avons démontré, M. Reboul et moi, aux dépens de l'acide pyrotartrique normal.

Quant au mécanisme qui donne naissance à l'anhydride bromocitrapyrotartrique, on peut admettre qu'il y a d'abord production d'un dérivé dibromé peu stable :

$$C^{10}H^{8}O^{8} + 4Br = 2HBr + C^{10}H^{6}Br^{2}O^{8},$$

puis que ce dernier perd une molécule d'acide bromhydrique, et ensuite, pour cristalliser, une molécule d'eau :

$$C^{10}H^{6}Br^{2}O^{8} = HBr + H^{2}O^{2} + C^{10}H^{3}BrO^{6}.$$

Sur deux nouvelles sulfo-urées à radicaux acides;
par **M. Pierre MIQUEL.**

Acétyle-naphtylsulfo-urée. — La naphtylamine en solution éthérée anhydre s'unit avec beaucoup d'énergie au sulfocyanate d'acétyle en donnant de l'acétyle-naphtyle-sulfo-urée.

$$CS\begin{cases}AzH.C^2H^3O\\AzH.C^{10}H^7\end{cases}$$

Ce produit, purifié par plusieurs lavages à l'éther et une ou deux cristallisations dans l'alcool concentré, se présente sous la forme d'aiguilles fines, flexibles, incolores, disposées en faisceaux, souvent enchevêtrées en un feutre d'aspect soyeux, doux au toucher.

Soumise à l'action de la chaleur, cette sulfo-urée fond vers 198°, et ne se décompose qu'à une température bien supérieure ; elle émet alors des vapeurs blanches irritantes et un peu d'hydrogène sulfuré.

Ce corps est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'éther.

L'alcool bouillant en dissout la 40e partie de son poids, et l'abandonne presque entièrement par le refroidissement.

Une solution de potasse caustique le décompose en régénérant la naphtylamine :

Acétyle-paracrésyle-sulfo-urée.—On obtient ce composé avec la même facilité que le précédent, en substituant la toluidine cristallisée à la naphtylamine.

$$CS\begin{cases}AzH.C^2H^3O\\AzH.(C^6H^4.CH^3).\end{cases}$$

Il est également cristallisé en aiguilles fines et flexibles, dont le point de fusion est situé entre 175 et 176°.

Cette sulfo-urée est assez soluble dans l'éther, très-soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'eau.

Chauffée brusquement, elle répand une odeur qui rappelle assez exactement celle de l'anis. Enfin, elle possède les caractères généraux des nombreuses sulfo-urées que j'ai déjà préparées.

Sur la préparation du sulfocyanate de silicium;
par **M. Pierre MIQUEL.**

J'avais obtenu jusqu'ici le sulfocyanate de silicium en soumettant à la distillation le produit résultant de l'action du chlorure de

ce métalloïde sur le sulfocyanate de plomb sec et finement pulvérisé.

A cette haute température, on ne peut éviter la formation de certains produits sulfocyanogénés qui se subliment et souillent le sulfocyanate obtenu; pour le débarrasser de ces matières étrangères, il faut le soumettre à plusieurs rectifications.

J'ajouterai également que le sulfocyanate de plomb qui a échappé à la réaction se charbonne en donnant du sulfure de carbone.

Au contraire, on obtient un sulfocyanate de silicium pur du premier coup, en opérant de la manière suivante.

On porte au bain de paraffine chauffé à 140° le vase même où s'est accompli la réaction. La masse se ramollit bientôt, une couche de sulfocyanate de silicium se forme à la surface, tandis que le chlorure de plomb et les matières solides se tassent et gagnent le fond.

Au bout d'un quart d'heure environ, la couche liquide surnageante n'augmente plus de volume; on laisse refroidir le vase après l'avoir scellé.

La couche liquide se solidifie promptement en une masse cristalline de belle apparence, presque incolore; il devient alors facile de retirer le gâteau de sulfocyanate de silicium pur.

Par ce procédé, on supprime la plupart des manipulations pénibles dont la préparation de ce corps était l'objet.

On peut opérer sur de grandes quantités de matière et obtenir à la fois plusieurs kilogrammes de ce produit.

Les vases dont il faut se servir à cet effet doivent être beaucoup plus longs que larges, car on conçoit que la couche sera d'autant plus haute que le vase sera étroit ; elle est égale à peu de chose près au quart de la masse solide précipitée.

Cette masse se trouve imbibée de sulfocyanate de silicium et, il faut pour l'en séparer recourir nécessairement à la distillation. Il est bon d'ajouter que la majeure partie du sulfocyanate de silicium réside dans la couche supérieure, et que l'on pourra négliger cette dernière opération sans diminuer de beaucoup le rendement.

Le point de fusion de ce sulfocyanate est situé vers 137°, chiffre inférieur à celui qui avait été publié.

Société chimique de St-Pétersbourg. — Séance du 10/22 mars. — Correspondance russe; par Mlle J. LERMONTOFF.

M. Boutlerow communique une notice préalable de M. O. Müller, dans laquelle cet auteur annonce avoir obtenu par la nitration de l'acide phtalique, outre l'acide nitrophtalique ordinaire, un acide nitrophtalique isomère, dont le point de fusion est situé à 160°

M. Menchoutkine donne lecture des travaux suivants effectués dans le laboratoire de l'université de Charkow.

I. — *Sur la transformation des éthers isocrotyliques,* par M. A. Eltekoff.

La transformation de l'éther isocrotylique par l'action de l'acide sulfurique a déjà été l'objet de recherches faites il y a quelques années par M. Boutlerow et mademoiselle Wolkow. M. Eltekoff, en répétant cette réaction, a obtenu comme produit principal de l'aldéhyde isobutylique et non de l'acétone, comme l'ont supposé M. Boutlerow et mademoiselle Wolkow, qui ont présumé que la réaction devait avoir lieu selon l'équation :

$$C^4H^7(C^2H^5O)+O=2C^3H^6O.$$

Cette équation suppose, dit l'auteur, que le groupe $C<^{CH^3}_{CH^3}$ ainsi que le groupe $CH(C^2H^5.O)$ prennent également part à la formation de l'acétone, ce qui lui paraît peu vraisemblable. Ayant constaté la formation de l'aldéhyde isobutylique, l'auteur donne pour la réaction de l'acide sulfurique dilué sur l'éther isocrotylique (1) l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} C<^{CH^3}_{CH^3}+H^2O=HC<^{CH^3}_{CH^3}+C^6H^6O. \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH(C^2H^5O) \qquad\qquad CHO \end{array}$$

La même réaction produite avec l'éther méthylcrotylique a donné lieu à la formation de l'aldéhyde butylique (point d'ébullition 61°), d'après l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} C<^{CH^3}_{CH^3}+H^2O=HC<^{CH^3}_{CH^3}+CH^4O. \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH(CH^3O) \qquad\qquad CHO \end{array}$$

(1) L'éther isocrotylique $C^4H^7(C^2H^5O)$ était obtenu par M. Boutlerow par l'action de l'éthylate de sodium sur le bromoisobutylène C^4H^7Br.

La production des alcools éthylique et méthylique exigés par ces équations n'a pourtant pas été constatée par l'auteur.

En partant de l'amylène monobromé, M. Eltekoff a préparé l'éther valérylique $C^5H^9(C^2H^5O)$, ayant une constitution analogue à celle de l'éther isocrotylique. C'est un liquide bouillant à 111-114°. Traitée par l'acide sulfurique dilué, cette substance donne naissance à une aldéhyde valérique qui bout à 85°, tandis que l'aldéhyde de l'acide valérique ordinaire bout à 96°. Cette aldéhyde diffère également de l'aldéhyde correspondante à l'acide méthylacétique, et doit correspondre, d'après son mode de formation, à l'acide méthylétylacétique.

En effet, la constitution de l'éther valérylique

$$\begin{array}{l} C<\begin{array}{l}CH^3\\CH^3(CH^3)\end{array}\\ \| \\ CH(C^2H^5O)\end{array}$$

est assez bien connue par son mode de formation ainsi que par ses propriétés. Quant à la réaction entre l'acide sulfurique et l'éther valéryliqué, elle peut être aisément exprimée par la formule :

$$\begin{array}{l} C<\begin{array}{l}CH^3\\CH^2\text{-}CH^3\end{array} + H^2O = HC<\begin{array}{l}CH^3\\CH^2\text{-}CH^3\end{array} + C^2H^5(HO)\\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH(C^2H^5O) \qquad\qquad\qquad CHO\end{array}$$

L'aldéhyde ainsi obtenue se transforme rapidement au contact de l'air en acide valérique correspondant.

L'auteur se propose d'entreprendre une étude détaillée des propriétés de cet acide, dans le but de le comparer à l'acide valérique ordinaire. Jusqu'à présent, il a seulement déterminé la solubilité du sel d'argent dans l'eau. Cette solubilité est trois fois celle du sel d'argent de l'acide valérique ordinaire.

II. — *Sur la constitution de l'amylène dérivant de l'iodure d'amyle*, par M. A. Eltekoff.

L'action de la potasse alcoolique sur le bromure de cet amylène a mené l'auteur à la conclusion que cet amylène, déjà étudié par M. Flavitzky, contient deux isomères :

1° L'isopropyléthylène $\begin{array}{l}CH[CH(CH^3)^2]\\ \|\\ CH^2\end{array}$, car le dérivé bromé se transforme sous l'action de la potasse caustique en isopropylacétylène $CH{\equiv}C[CH(CH^3)^2]$.

2° L'α *méthylcétyléthylène*, qui, d'après sa constitution, ne peut former de valérylène, mais se transforme dans les conditions de l'expérience en éther valérique. D'après les quantités d'isopropylacétylène et d'éther obtenues, ces deux amylènes isomères se forment à peu près en proportions égales dans l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure d'amyle.

M. Eltekoff arrive ainsi aux mêmes résultats qui, déjà, ont été annoncés par M. Wischnegradsky dans ses recherches détaillées sur les différents amylènes isomériques, qui ont prouvé clairement que l'amylène de M. Flavitzky est un mélange de deux isomères.

L'isopropyléthylène est un liquide qui bout à 35°; traité par une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il forme aisément un produit d'addition cristallisable ayant pour formule

$$\begin{array}{l} CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \\ | \\ C \\ ||| \\ CAg. \end{array}$$

Une solution d'iode dans de l'iodure de potassium décompose cette substance en isopropylacétylène mono-iodé selon l'équation :

$$\begin{array}{l} CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} + I^2 = IAg + \begin{array}{l} CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \\ | \\ C \\ ||| \\ CI \end{array} \\ | \\ C \\ ||| \\ CAg \end{array}$$

L'isopropylacétylène dissout le sodium métallique avec formation d'un composé cristallisé, dont la nature n'a pas été définie avec certitude.

III. — *Sur l'action de l'acide sulfurique sur l'acétylène*, par MM. Lagermark et Eltekoff (1).

En 1860, M. Berthelot, en étudiant l'action de l'acide sulfurique sur l'acétylène, annonce avoir obtenu une substance à laquelle il a assigné la formule empirique C^2H^4O et qui, d'après son mode de formation, pouvait être l'alcool vinylique. MM. Lagermark et Eltekoff, en répétant ces expériences exactement dans les conditions indiquées par M. Berthelot, ont constaté que la substance qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur l'acétylène ne

(1) Voir, à cet égard, la note de M. Berthelot, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII.

possède aucunement le caractère d'un alcool, mais que le produit de la réaction est l'aldéhyde crotonique, C^4H^6O. La nature de cette dernière a été déterminée par sa transformation en acide crotonique, dont le point de fusion était à 71-72°. Outre cet acide, on obtient, comme produit secondaire de la réaction, une petite quantité d'acide acétique. Les équations suivantes expliquent la marche de la réaction:

$$C^2H^2 + H^2O = C^2H^4O$$
$$2C^2H^4O - H^2O = C^4H^6O.$$

Il se forme d'abord de l'aldéhyde acétique qui, sous l'action de l'acide sulfurique dilué, se condense, en produisant l'aldéhyde crotonique.

Comme produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'allylène, les auteurs ont obtenu l'acétone, ce qui déjà avait été constaté par Schrohe (*Berl. Ber.* 8, 367). Les auteurs ont entrepris l'étude de l'action de l'acide sulfurique sur le valérylène.

IV. — *Notice sur les transformations moléculaires en général*, par M. Eltekoff.

Comme déduction des expériences citées plus haut sur la transformation des éthers isocrotyliques sous l'influence de l'acide sulfurique, ainsi que sur l'action de ce dernier acide sur l'acétylène et sur l'allylène, l'auteur croit pouvoir émettre comme loi générale que les alcools, renfermant l'hydroxyle lié au carbone, et présentant une affinité non saturée, ne peuvent exister ni à une température élevée, ni à la température ordinaire, et que, placés dans les conditions nécessaires à leur formation, ils se transforment en aldéhydes ou bien en acétones isomères, selon la constitution qui leur est propre. Ainsi l'alcool de la formule $CH^2 = CH(OH)$ se transforme en aldéhyde CH^3COH, tandis que l'alcool de la formule $CH^3\text{-}COH = CH^2$ se transforme en acétone ordinaire $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$.

Ces métamorphoses moléculaires trouvent, selon l'auteur, leur explication dans le fait que cette migration d'un atome d'hydrogène dans la molécule produit la transformation d'une substance non saturée en une substance saturée; car on voit que pour la transformation de l'alcool $CH^2CH(OH)$ en CH^3COH, il est seulement nécessaire qu'un atome d'hydrogène change de place et

s'unisse à l'atome de carbone voisin, en suite de quoi toutes les affinités libres du carbone seront saturées.

M. Boutlerow croit devoir remarquer, relativement au travail de M. Eltekoff sur la transformation des éthers isocrotyliques, que ce dernier attribue aux recherches faites sur le même sujet par lui et par mademoiselle Anna Wolkow, une signification trop décisive. La formule pour la réaction de l'acide sulfurique sur l'éther isocrotylique, ainsi que la formation, dans cette réaction, de l'acétone, ne pouvaient, par le ton même de la communication, être regardées comme décisives, d'autant plus que le travail n'a même pas été terminé par mademoiselle Wolkow.

De plus, la formation de l'aldéhyde n'exclut nullement la formation simultanée de l'acétone, et la présence de l'un étant tout aussi vraisemblable que celle de l'autre, M. Boutlerow regrette que M. Eltekoff ne se soit pas donné la peine de prouver l'absence de l'acétone dans cette réaction, ainsi que de constater la formation des alcools éthylique et méthylique parmi les produits de la décomposition des éthers crotyliques correspondants. En ce qui regarde la question de l'acide méthyléthylacétique, préparé par M. Eltekoff, M. Boutlerow fait remarquer que cet acide vient d'être préparé dans son laboratoire par mademoiselle Lermontoff par voie synthétique, en partant de l'iodure de butyle secondaire, avec l'intention de faire une étude précise de ses propriétés physiques et chimiques, et de le transformer en alcool amylique correspondant.

M. Lubavine fait une communication au nom de M. Ivanoff, sur l'absorption des solutions de chlorure de lithium par la terre arabe. Les recherches de l'auteur ont fourni les résultats suivants: le sol absorbe de 17,5 % jusqu'à 21 % de la quantité du lithium se trouvant en solution ($6^{gr},102$ ou $4^{gr},25$ de chlorure de lithium dans 1 litre), cette quantité étant remplacée par une quantité équivalente de calcium, de magnésium et de sodium. L'absorption du chlorure de lithium par le sol est à peu près égale à celle du chlorure de sodium, tandis que l'absorption du chlorure de potassium par la même quantité de terre est bien plus notable. Ces observations expliquent la présence des sels de lithium dans les eaux minérales.

M. Wagner annonce qu'en faisant agir le zinc-éthyle sur l'acroléine, il a obtenu un alcool non saturé. Les analyses de cet alcool et de son éther acétique, ainsi que la propriété de ces subs-

tances de pouvoir fixer deux atomes de brome conduisent pour l'alcool à la formule $C^5H^{10}O$.

M. Woldemar Alexeeff entretient la Société des résultats de ses nouvelles recherches sur la solubilité réciproque de l'aniline et de l'eau, ainsi que de l'alcool isobutylique et de l'eau. Ces résultats seront plus tard l'objet d'une communication détaillée.

MM. Beilstein et Kourratoff font connaître que la chloruration de la *p* bichloraniline (point de fusion 50°) donne lieu à la formation de la trichloraniline (p. de f. 95°). La chloruration de l'*o* bichloraniline (p. de f. 71°,5) génère la même trichloraniline et une autre trichloraniline qui fond à 67,5°. L'action du chlore sur la nitrobenzine génère en outre *m* $C^6H^4Cl(AzO^2)$ et une petite quantité de *p* $C^6H^4Cl(AzO)^2$. L'action successive du chlore donne naissance aux substances suivantes: *p* $C^6H^4Cl^2(AzO^2)$ fusible à 55°, *o* $C^6H^3Cl^2(AzO^2)$ fusible à 43°; enfin, le troisième isomère

$$C^6H^3Cl^2(AzO^2).$$

Ce dernier produit une nouvelle aniline bichlorée 1, 2, 3, fusible à 23-24° et bouillant à 252°. Le dérivé acétylique correspondant fond à 156°-157°. Cette aniline produit une benzine trichlorée 1, 2,3, fusible à 53-54°.

M. Sorokine fait une communication *sur l'extraction, au moyen de la distillation, de l'acide cyanhydrique se trouvant en solution.* Il est très-difficile d'éloigner complétement par distillation l'acide cyanhydrique d'une solution aqueuse; la présence de cet acide dans les premières portions du liquide distillé est facile à constater au moyen de la formation du bleu de Prusse, mais dans les proportions suivantes, ainsi qu'à la distillation de solutions très-diluées, la présence de l'acide cyanhydrique se reconnaît mieux au moyen du nitrate d'argent.

L'acide cyanhydrique contenu dans le sang défibriné se sépare au commencement même de la distillation, mais la quantité de cet acide passant à la distillation dépend des conditions physiques de l'expérience. Si le sang se coagule trop rapidement, il passe si peu d'acide cyanhydrique à la distillation qu'il peut aisément passer inaperçu. Par conséquent, ce ne sont que les résultats positifs qui peuvent avoir de l'importance dans les recherches judiciaires, les résultats négatifs ne peuvent pas toujours indiquer la non-existence de cet acide. L'acide cyanhydrique peut être aisément dégagé d'une solution aqueuse ou alcoolique de cyanure de

potassium, au moyen d'un courant d'acide carbonique. L'acide cyanhydrique ainsi dégagé est absorbé sans perte par une solution de potasse caustique, puis dosé d'après la méthode de Liebig.

M. Menchoutkine annonce au nom de M. Cech que l'action de la toluidine ou de l'éthylamine sur l'hydrate de chloral, en présence du cyanure de potassium, donne naissance à des amides substituées du chloral, de la formule $CCl^3(C^7H^7.HAz).CHO$ et $CCl^3(C^2H^5HAz).CHO$. La production de semblables amides dans ces conditions semble être générale pour toutes les amines.

MM. Wreden et Znatowitsch communiquent leurs recherches sur l'*octohydronaphtaline* et sur l'*hexahydronaphtaline*. — Ces hydrocarbures ont été obtenus simultanément par la méthode employée pour la préparation de la décahydronaphtaline (*Journ. de la Soc. chim. Russe*, 1876).

L'*octohydronaphtaline* $C^{10}H^{16}$ est un liquide incolore, excessivement mobile, bouillant entre 185-190°, rappelant par son odeur l'essence de térébenthine. Elle absorbe une quantité notable d'oxygène.

L'*hexahydronaphtaline* $C^{10}H^{14}$ passe à la distillation vers 195-200°. Ses propriétés sont analogues à celles de l'hydrocarbure précédent.

Ces deux hydrocarbures représentent les deux membres inconnus jusqu'à présent de la série isologue des hydrocarbures dérivés de la naphtaline par addition consécutive de deux atomes d'hydrogène. Ils appartiennent à cette série par leur mode de formation ainsi que par leurs propriétés physiques. On remarque en effet dans la série $C^{10}H^{10}$, $C^{10}H^{12}$..... $C^{10}H^{20}$ une certaine dépendance entre les propriétés physiques et la composition chimique; ainsi à une différence de 2H correspond une différence de densité à peu près égale à 0,006. Une certaine relation est également observée contre l'abaissement du point d'ébullition et l'augmentation du poids de la molécule.

M. Wreden fait une communication relativement à la constitution de l'acide camphorique. Dans son mémoire sur l'acide camphorique, publié en 1873, M. Wreden a émis la supposition que l'hydrocarbure C^8H^{14} (tétrahydro-isoxylène), obtenu comme produit de décomposition de l'acide camphorique, ne correspond pas à l'acide camphorique ordinaire, mais à un isomère ; en d'autres termes, que l'acide camphorique donne un isomère pendant la réaction. En distillant le sel de cuivre de l'acide camphorique,

M. Moitessier a obtenu un hydrocarbure isomère C^8H^{14}, bouillant à 105°, qui doit probablement correspondre à l'acide camphorique. L'auteur présume que cet hydrocarbure doit avoir la constitution d'une tétrahydroéthylbenzine. Il déduit de là que l'acide camphorique doit avoir pour constitution $C^6H^9 \begin{cases} CH^2-CH^3 \\ (COOH)^2 \end{cases}$, tandis que la constitution de l'isomère inactif est

$$C^6H^8 \begin{cases} (CH^3)^2 \\ (COOH)^2 \end{cases}$$

M. Wreden explique donc la transformation de l'acide camphoritique en son isomère par la migration du groupe méthylique de l'anneau éthylique dans l'anneau benzolique.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de la chaleur sur la cyanamide, la dicyanodiamide et la mélamine; par M. E. DRECHSEL (1).

Lorsqu'on chauffe le cyanamide jusqu'à ce qu'on entende un commencement de crépitation et qu'on enlève le feu, on observe une réaction très-énergique; il se dégage de l'ammoniaque, il se condense une petite quantité de cyanamide dans les parties les plus froides du tube, tandis que, dans les parties plus chaudes, il se forme un anneau liquide de dicyanodiamide qui cristallise rapidement; c'est le produit principal de la réaction; enfin on obtient comme résidu une petite quantité de mélamine.

La dicyanodiamide fond par la chaleur, dégage de l'ammoniaque, fournit un sublimé de mélamine à peu près pure et laisse un résidu jaune.

La mélamine, maintenue au-dessous de son point de fusion, fait entendre un crépitement, en même temps qu'elle émet une fumée blanche qui se condense en un sublimé formé de petits cristaux magnifiques de mélamine non altérée. Si on la fond,

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XIII, p. 330.

elle grimpe le long des parois et se décompose comme Liebig l'a indiqué.

L'auteur ajoute que la mélamine n'est pas aussi insoluble dans l'alcool que les indications de Liebig pourraient le faire supposer; cette base se dissout en quantité appréciable dans l'alcool bouillant et cristallise par le refroidissement. Elle est assez soluble dans la glycérine chaude et s'y dépose en beaux cristaux. Enfin, d'après l'auteur, le sulfate de mélamine $(C^3Az^6H^6)^2H^2SO^4$ cristallise tantôt avec $1\,^1/_2\,H^2O$, tantôt avec $2H^2O$, et il n'a pas été possible de saisir les circonstances qui favorisent la formation de l'un ou de l'autre sel.

Action du chlorure de benzoyle sur la cyanamide et sur le sodium-cyanamide; par M. G. GERLICH (1).

I. Cyanamide et chlorure de benzoyle.— Ces deux corps, mis en solution dans l'éther, ne réagissent que lentement, même si l'on chauffe à 100°. En absence de l'éther, la réaction s'opère plus rapidement, mais il est impossible, même au bout d'un temps de chauffe très-long, de faire disparaître la quantité calculée de chlorure de benzoyle (2 mol. pour 3 mol. de cyanamide). Le produit de la réaction, masse jaune visqueuse, cède à l'éther de la cyanamide, du chlorure de benzoyle et du benzonitrile; la partie insoluble dans l'éther se dissout partiellement dans l'eau. Le résidu insoluble fournit de l'acide benzoïque lorsqu'on le fait bouillir avec de la chaux. La solution aqueuse produit avec l'ammoniaque un précipité volumineux blanc, assez soluble dans l'eau, plus soluble dans les acides étendus et possédant sensiblement la composition de la *monobenzoylmélamine* $(CAz)^3(AzH^2)^2(AzHC^7H^5O)$.

II. Sodium-cyanamide et chlorure de benzoyle. — Lorsqu'on ajoute du chlorure de benzoyle (1 mol.) à de la sodium-cyanamide (1 mol.), on observe une réaction énergique, accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique; la masse se colore peu à peu en jaune et cette coloration gagne en intensité si l'on chauffe à 100°. Après une digestion au bain-marie, prolongée pendant 12 heures, le produit est traité par l'éther, tant que celui-ci dissout quelque chose. La solution contient du benzonitrile et une petite quantité d'acide benzoïque. La partie insoluble dans l'éther cède à l'eau du chlorure de sodium et laisse uue poudre jaune. Celle-ci,

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XIII, p. 270.

purifiée par plusieurs dissolutions dans l'alcool absolu, suivies de précipitations par 3 volumes d'éther anhydre, se présente sous la forme d'une masse brune résinoïde, pouvant être réduite facilement en une poudre jaune clair. Ce corps renferme $C^{10}H^{9}A^{3}O^{2}$; il doit être considéré comme la *monobenzoylamméline*.

$$(CAz)^3\begin{cases}OH\\AzH^2\\AzHC^7H^5O.\end{cases}$$

Par la distillation, il se dédouble en cynamide, benzonitrile et gaz carbonique. L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$4CAzAzHNa+4C^7H^5OCl=(CAz)^3\begin{cases}OH\\AzH^2\\AzHC^7H^5O+3CAzC^6H^5+CO^2+4NaCl.\end{cases}$$

Les eaux-mères éthéro-alcooliques de la monobenzoylamméline laissent, après la distillation, un résidu jaune résineux d'où l'auteur n'a pu retirer aucun principe défini.

Si l'on met en contact la sodium-cyanamide délayée dans l'éther avec une solution éthérée de chlorure de benzoyle, le mélange s'échauffe, s'épaissit, et il faut bien agiter et refroidir pour empêcher une réaction trop vive. La première réaction passée, le produit est chauffé au réfrigérant ascendant jusqu'à ce qu'il commence à se colorer en jaune. A ce moment, la solution éthérée contient de la *benzoylcyanamide*, que l'auteur n'est pas parvenu à isoler à l'état de pureté, mais qu'il a caractérisée par les produits de décomposition de sa combinaison sodique. Lorsqu'on ajoute à cette solution éthérée de l'éthylate de sodium, on obtient un précipité de sodium-benzoylcyanamide qui n'a pu être purifiée, mais qui, séchée, puis soumise à la distillation, fournit du benzonitrile et du cyanate de sodium

$$(CAz)AzNa(COC^6H^5)=C^6H^5(CAz)+COAzNa.$$

Le cyanate de sodium a été caractérisé par sa transformation en urée.

Si, au lieu d'interrompre l'opération au moment où le produit commence à jaunir, on continue à chauffer, on observe un dégagement de gaz carbonique en même temps que la couleur jaune se prononce de plus en plus. Au bout de quelques jours, on met fin à l'opération, on sépare par le filtre l'éther de la partie solide et on lave celle-ci complétement avec de l'éther. Le liquide éthéré contient de la cyanamide et du benzonitrile ; chauffée à 150°,

la partie non dissoute laisse déposer de petites agrégations cristallines, très-peu solubles dans l'éther, et renfermant $n(CAzAzHC^7H^5O)$; le corps se forme en trop faible proportion pour que l'auteur ait pu en faire l'étude. Saturée de gaz chlorhydrique, la solution éthérée primitive fournit un précipité dont la composition correspond à un mélange des chlorhydrates de cyanamide et de benzoylcyanamide.

La partie insoluble dans l'éther est lavée à l'eau, tant que celle-ci dissout encore du chlorure de sodium; il reste alors une poudre jaune possédant la composition de la *tribenzoylmélamine* $(CAz)^3(AzHC^7H^5O)^3$.

Ce corps fond à 275° en se décomposant; il se dissout dans l'acide sulfurique et dans le phénol, qu'il colore en un beau jaune, mais il est à peu près insoluble dans les dissolvants ordinaires. Chauffé avec l'eau ou avec les alcalis, il se décompose à la longue en fournissant de l'ammoniaque et de l'acide benzoïque.

Lorsqu'on soumet la tribenzoylmélamine à la distillation sèche, il se dégage du gaz carbonique et de l'acide cyanhydrique; il distille un liquide, puis on voit apparaître dans le col de la cornue, des cristaux jaunes et enfin des cristaux déliés jaunes. Le liquide est formé principalement de benzonitrile. La substance blanche cristallise très-bien dans l'alcool ou dans l'éther; elle fond à 112°; sa composition $C^8H^6Az^2O$ est celle de la benzoylcyanamide, mais le point de fusion, assez élevé, la grande stabilité du corps et le fait que l'éthylate de sodium ne précipite pas sa solution alcoolique, semblent montrer que le composé en question possède réellement une formule double, celle de la *dibenzoyldicyanodiamide* $(CAzAzHC^7H^5O)^2$.

Enfin, le corps jaune mentionné plus haut est purifié par dissolution dans le phénol et précipitation par l'alcool; c'est une poudre cristalline, à peine soluble dans les dissolvants ordinaires, renfermant $n(CAzAzHC^6H^5)$. Il ne fond pas à 360°, ce qui le distingue de la triphénylmélamine connue; il constituerait donc une nouvelle *triphénylmélamine*.

Il est facile d'expliquer par équations la formation de tous ces produits de décomposition de la tribenzoylmélamine.

Sur l'acide isomalique; par **M. M. SCHMEGER** (1).

L'auteur a obtenu cet acide en traitant l'acide monobromo-iso-

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XIV, p. 77.

succinique par l'oxyde d'argent. Au commencement de son mémoire il donne quelques détails sur la préparation de l'acide isosuccinique qui a servi de point de départ pour ce travail. Pour transformer l'éther α-chloropropionique en acide α-cyanopropionique, il fait bouillir au réfrigérent ascendant un mélange de 50 p. d'éther α-chloropropionique, de 40 p. de cyanure de potassium *pur*, de 20 p. de potasse caustique et de 100 à 150 p. d'eau; quand la couche éthérée a disparu, on arrête l'opération. Un excès de cyanure de potassium ne nuit pas, mais la proportion de potasse caustique indiquée ne doit pas être dépassée. On isole l'acide α-cyanopropionique d'après le procédé connu et on le transforme en acide isosuccinique en le faisant bouillir avec 3 mol. de potasse, en solution aqueuse moyennement concentrée.

L'acide isosuccinique brut est neutralisé par du carbonate de plomb et le sel plombique lavé à l'alcool étendu est décomposé par l'hydrogène sulfuré; le sulfure de plomb retient opiniâtrément de l'acide isosuccinique qui doit être enlevé par des lavages prolongés à l'eau bouillante. Il n'est pas avantageux de préparer le sel de plomb en précipitant l'acide libre par l'acétate de plomb, car le sel plombique est très-soluble dans un excès soit de ce réactif, soit d'acide isosuccinique.

L'acide isosuccinique, par portions de 15 grammes, est chauffé à 100° et en vase clos avec 21 grammes de brome et 100 grammes d'eau. Au bout de 3 heures, le liquide décoloré contient l'acide monobromo-isosuccinique, déjà décrit par Byk (*Voy.* t. XIV, p. 55), et qu'il n'est pas nécessaire d'isoler.

Le liquide, simplement débarrassé d'une partie de l'acide bromhydrique au moyen d'un courant d'air, est additionné d'un excès d'oxyde d'argent récemment préparé, puis chauffé très-modérément et filtré. L'argent dissous est précipité par l'hydrogène sulfuré et la liqueur, débarrassée par la chaleur de l'excès de ce réactif, est précipitée par l'acétate de plomb ; le sel plombique est décomposé par l'hydrogène sulfuré et la solution est concentrée par évaporation.

On obtient ainsi l'acide *isomalique* encore légèrement impur, sous forme de cristaux qui paraissent appartenir au type clinorhombique; ces cristaux sont jaunâtres et offrent une légère odeur empyreumateuse.

La petite quantité de matière dont disposait l'auteur ne lui a

pas permis de l'obtenir dans un état de pureté plus grand. L'analyse assigne à cet acide la formule $C^4H^6O^5$, qui en fait son isomère de l'acide malique. Les deux formules suivantes expliquent cette isomérie :

$$\begin{array}{l} CH(OH)\text{-}CO^2H \\ | \\ CH^2\text{-}CO^2H \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH^3\text{-}C(OH)\text{-}CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

Acide malique. Acide isomalique.

L'acide isomalique est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il commence à fondre vers 100° et s'altère déjà à cette température. A 160°, la décomposition est rapide et l'acide se dédouble en gaz carbonique et en acide lactique ordinaire :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{—}C(OH)\text{—}CO^2H \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CO^2H \end{array} = CO^2 + CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H.$$

On se rappelle que l'acide isosuccinique, dans les mêmes conditions, fournit du gaz carbonique et de l'acide propionique.

L'auteur n'est pas parvenu à préparer des sels cristallisés de l'acide isomalique. L'*isomalate acide de calcium* forme une masse vitreuse; le sel de *plomb neutre* est un précipité amorphe, ne fondant pas sous l'eau et renfermant $C^4H^4O^5.Pb$.

Recherches sur la chloruration complète des composés aromatiques; par M. G. RUOFF (1).

L'auteur a indiqué, dans une première notice, les résultats généraux auxquels l'avaient conduit ces recherches (t. XXVII, p. 268). Il entre, dans le mémoire dont nous rendons compte aujourd'hui, dans le détail de ses expériences.

La chloruration a eu lieu en plusieurs phases, dont l'ordre était généralement le suivant :

Le produit a d'abord été traité directement, ou dans un dissolvant approprié, par un courant de chlore; cette action a été continuée ensuite avec addition d'un peu d'iode, puis le courant de chlore a été continué à la température de 200°. Enfin, le produit ainsi obtenu était chauffé en tubes scellés avec du chlorure d'iode, à des températures s'élevant progressivement de 100 à 350°; on avait soin de temps en temps d'ouvrir les tubes pour donner issue à l'acide chlorhydrique produit et pour saturer à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1483 à 1500.

nouveau de chlore. On ne mettait fin à cette action que lorsqu'il ne se manifestait plus de pression dans les tubes.

Diphénylméthane $C^6H^5.CH^2.C^6H^5$. — Les produits ultimes de l'action du chlore sont la benzine perchlorée (aiguilles fusibles à 233° et bouillant à 309°) et le perchlorométhane (1).

$$C^6H^5CH^2C^6H^5+14Cl^2=2C^6Cl^6+CCl^4+12HCl.$$

Diphényltrichloréthane $(C^6H^5)^2HC\text{-}CCl^3$. — Ce composé, préparé suivant les indications de M. Baeyer par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange de chloral et de benzine, fournit par l'action finale du chlore du perchloréthane et de la benzine perchlorée. Mais ces produits paraissent résulter, sous l'influence d'un excès de chlore, du dédoublement de diphényléthane perchloré :

$$(C^6Cl^5)^2C^2Cl^4+2Cl^2=2C^6Cl^6+C^2Cl^6.$$

Naphtaline $C^{10}H^8$. — L'auteur a commencé par préparer la naphtaline perchlorée en suivant les indications de MM. Berthelot et Jungfleisch, en traitant la naphtaline par le chlore, d'abord à froid, puis au bain d'huile, et faisant cristalliser le produit dans la benzine. Le prodnit obtenu, qui correspond exactement à la formule $C^{10}C.^8$, ne présente pas tout à fait les caractères que lui assignent les divers auteurs qui l'ont étudié.

La naphtaline perchlorée est soluble dans la benzine, la ligroïne et le chloroforme, moins soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique. Après plusieurs cristallisations, elle se présente en longues aiguilles fragiles, presque incolores, fusibles à 203° (Berthelot et Jungfleisch indiquent 135° et Laurent 172°).

Chauffée avec du chlorure d'iode, en tubes scellés, ou traitée par $SbCl^5$, à 280-300°, la naphtaline perchlorée fournit de la benzine perchlorée, et, suivant le degré de chloruration, du perchlorobutane, du perchloropropane ou du perchloréthane, ces deux derniers mélangés de perchlorométhane.

Anthracène $C^{14}H^{10}$. — Les produits ultimes de la chloruration de cet hydrocarbure sont la perchlorobenzine et le perchlorométhane, ainsi que le montrent les équations :

$$C^6H^4<^{CH}_{CH}>C^6H^4+10Cl^2=C^6Cl^4<^{CCl}_{CCl}>C^6Cl^4+10HCl$$

(1) Le perchlorométhane CCl^4 a été caractérisé dans toutes ces réactions par sa transformation en isocyanure de phényle, facile à identifier. La réaction est la même qu'avec le chloroforme; mais ce dernier ne peut pas exister dans les conditions indiquées.

$$C^6Ce^4<^{CCl}_{CCl}>C^6Cl^4+4Cl^2=2C^6Cl^6+2C^2Cl^6.$$

L'anthracène perchloré, indiqué comme produit intermédiaire, n'a pu être constaté avec certitude.

Le *phénanthrène* donne les mêmes produits que l'anthracène.

Essence de térébenthine $C^{10}H^{16}$. — Il se produit de la benzine perchlorée, du perchloréthane et du perchlorométhane, c'est-à-dire les mêmes produits que ceux que fournit le cymène.

Diphényle C^6H^5-C^6H^5. — On obtient finalement des cristaux assez volumineux, prismatiques ou tubulaires, mais pas d'aiguilles de benzine perchlorée. Le produit, débarrassé de l'excès de chlorure d'iode, est à peine soluble dans l'alcool, l'éther, est soluble dans la benzine ou le toluène bouillants. Il cristallise par le refroidissement et en grains cristallins blancs, qui ne fondent pas encore à 270° et qui se subliment à une température très-élevée. C'est le *perchlorodiphényle* $C^{12}Cl^{10}$.

Ce produit, chauffé à 350° avec $SbCl^5$ dans des tubes, fournit un sublimé d'aiguilles dans la partie froide du tube. Ce sublimé cristallise dans la benzine bouillante en aiguilles plumeuses qui sont encore du perchlorodiphényle, mais sous une autre forme cristalline.

La diphényle est la seule substance aromatique examinée qui n'ait pas fourni de la benzine perchlorée.

Azobenzide $C^6H^5.Az^2.C^6H^5$. — Chauffée directement à 200° avec du chlorure d'iode, l'azobenzide fournit des cristaux de benzine perchlorée, et il se produit une forte pression dans le tube. La réaction a évidemment lieu suivant l'équation :

$$C^6H^5.Az^2.C^6H^5+11Cl^2=2C^6Cl^6+10HCl+Az^2.$$

Aniline. — La trichloraniline, chauffée avec un excès de chlorure d'iode, donne de la perchlorobenzine et de l'azote.

Diphénylamine $(C^6H^5)^2HAz$. — La chloruration directe a été effectuée suivant les indications de M. Gnehm (t. XXV, p. 272) ; elle a ensuite été continuée par le chlorure d'iode, d'abord à 200°, puis à 350°. Il ne s'est formé que de la perchlorobenzine, de l'azote et de l'acide chlorhydrique.

Triphénylamine $(C^6H^5)^3Az$. — La triphénylamine se colore à froid par le chlore en bleu verdâtre. A 200°, il se forme une masse cassante, de couleur foncée qui fut chauffée avec du chlorure d'iode progressivement jusqu'à 350°. Le produit ainsi obtenu four-

nit, par cristallisation dans un mélange de benzine et d'alcool bouillants, de courtes aiguilles blanches, auxquelles s'ajoutent, après un repos prolongé, de fines aiguilles de perchlorobenzine. Les premiers cristaux sont azotés et constituent la *triphénylamine perchlorée* $(C^6Cl^5)^3Az$.

Dans une autre opération, ce produit ne fut obtenu que sous la forme d'une poudre jaunâtre.

Il est probable qu'en prolongeant l'action du chlorure d'iode à une température élevée, la triphénylamine perchlorée se transformerait en perchlorobenzine et azote.

Tribenzylamine. Elle se dédouble entièrement par la chloruration complète en C^6Cl^6, CCl^4 et azote.

Phénol. C^6H^5OH. — Le pentachlorophénol, préparé suivant les indications de MM. Merz et Weith (t. XVIII, p. 248), fut chauffé à 200° puis à 350° avec du chlorure d'iode. Il se forma de la benzine perchlorée et de l'acide carbonique. Ce dernier ne peut provenir que de la destruction d'une partie du perchlorophénol: aussi un examen plus attentif a-t-il fait voir qu'il s'était formé en même temps du perchloréthane et du perchlorométhane.

Crésylol $C^6H^4(CH^3)OH$. — Il se forme par l'action du chlore à froid, une masse visqueuse rouge qui fournit du perchlorométhane et de la benzine perchlorée par l'action du chlorure d'iode. Déjà à 100° la molécule est détruite, le groupe méthylique est détaché et le produit a perdu le caractère phénolique.

Thymol $C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)OH$. — Les produits sont les mêmes que ceux qui fournit le cymène (t. XXVI, p. 77) avec de l'acide carbonique en plus. En outre les chaînes latérales se détachent déjà à basse température à l'état de perchlorométhane, puis à l'état de perchlorométhane et de perchloréthane.

Résorcine $C^6H^4(OH)^2$. — Elle fournit en abondance de la perchlorobenzine. Il en est de même du chloranile $C^6Cl^4O^2$. Il y a formation en même temps a CO^2 et de CCl^4.

Pyrogallol $C^6H^3(OH)^3$. — La chloruration doit se faire avec ménagement, sans quoi le produit charbonne immédiatement.

Elle a été affectuée d'abord à froid, sur le produit dissous dans le chloroforme, par le chlorure d'iode. On a obtenu en abondance du perchlorométane et du perchloréthane, mais pas de benzine perchlorée, ce qui montre que la molécule a été entièrement détruite par suite de la présence de l'oxygène.

Anisol $C^6H^5(OCH^3)$. — Il se produit du perchlorométhane et de

la benzine perchlorée. Le *phénétol* $C^6H^5(OC^2H^5)$ se comporte de même, mais avec production de perchloréthane au lieu de perchlorométhane.

Camphre $C^{10}H^{16}O$. — Il n'est attaqué énergiquement par le chlore qu'à 100° en présence de l'iode. La chloruration finale donne naissance à C^6Cl^6, C^2Cl^6 et CCl^4, ainsi qu'à de l'acide carbonique.

Sur la bromuration complète des matières aromatiques; par M. Em. GESSNER (1).

Le brome n'agit pas aussi profondément que le chlore, néanmoins l'auteur a pu observer quelques dédoublements nets.

Il est à remarquer qu'un des produit de ces dédoublements, le perbromométhane CBr^4 se transforme lentement, vers 300°, en perbromobenzine, en perdant du brome, suivant une observation de M. Wahl; ce produit peut donc échapper à l'observation.

Benzine. — Le dérivé bromé le plus élevé connu est le pentabromobenzine, qui fond à 260° (Kekulé). L'auteur a cherché à préparer la benzine perbromée par l'action du brome en présence de l'iode, à une température élevée. On faisait tomber goutte à goutte le brome, contenant de l'iode, dans la benzine refroidie. Le produit cristallisé ainsi obtenu était alors enfermé dans des tubes avec un excès de brome et chauffé d'abord à 100°, puis à des températures croissant de 50 en 50°, en ayant soin d'ouvrir de temps à autre les tubes pour donner issue à l'acide bromhydrique. Finalement la température fut maintenue à 350 ou 400° durant en 20 à 30 heures. Le contenu des tubes était formé de longues aiguilles réunies en masses radiées, il fut lavé à la soude puis cristallisé dans le toluène bouillant, lavé à l'alcool et sublimé entre deux verres de montre.

Le produit ainsi obtenu est la *perbromobenzine* pure C^6Br^6 (lorsque le brome employé renfermait un peu de chlore, celle-ci était mélangée d'un peu de benzine perchlorée); ce corps partage une partie des propriétés de la perchlorobenzine; il ne fond pas encore à 310°, il est inaltérable au rouge, à l'abri de l'air. Il est assez soluble dans la benzine et le toluène bouillants, plus soluble à l'ébullition dans l'aniline et dans l'essence de térébenthine, moins soluble dans la ligroïne, le chloroforme et l'acide acétique,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1505.

Il cristallise par le refroidissement en belles aiguilles blanches, à peu près insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se sublime en longues aiguilles plumeuses.

Toluène. — Il fut traité comme la benzine jusqu'à ce qu'il ne se produisit plus d'acide bromhydrique à 330°. Les produits de la réaction furent de la perbromobenzine et du perbromométhane (ce dernier seulement en petite quantité, à cause de sa transformation en C^6Br^6)

$$C^6H^5.CH^3 + 9Br^2 = C^6Br^6 + CBr^4 + 8HBr.$$

Azobenzide. — La bromuration de ce corps donne des résultats analogues à ceux que fournit la chloruration : perbromobenzine plus azote.

Phénol. — Résultats semblables à ceux que fournit la chloruration.

Naphtaline. — Le dérivé bromé le plus avancé que l'on connaisse est la pentabromonaphtaline, obtenue par M. Glaser en chauffant à 150° la bibromonaphtaline avec un excès de brome. En effectuant la bromuration par les procédés précédents, l'auteur a obtenu l'*hexabromonaphtaline* $C^{10}H^2Br^6$. Ce corps ressemble à la perbromobenzine.

Il est soluble à l'ébullition dans la benzine, le chloroforme, le toluène et l'aniline, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en aiguilles et se sublime de même. Il fond à 245-246° et se concrète à 195-200°.

Diphénylamine. — Les dérivés bromés de la diphénylamine ont été décrits par MM. Merz et Weith, jusqu'au dérivé hexabromé (t. XXV, p. 125). En suivant la marche précédente, l'auteur a obtenu la *diphénylamine décabromée* $(C^6Br^5)^2HAz$. Le contenu des tubes, chauffés à 250°, est formé par une masse cristalline, composée de prismes courts, assez volumineux, qui ont été purifiés par cristallisation dans le chloroforme. Ces cristaux constituent la *diphénylamine octobromée* $C^{12}H^3Br^8Az$. Ils fondent à 302-305°.

Le dérivé décabromé se produit à 350° et se présente, après cristallisation dans le chloroforme, en fines aiguilles blanches, infusibles à 310°, très-peu solubles dans la benzine, le chloroforme, etc., insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Il en est de même du dérivé octobromé.

Sur un acide résorcine-disulfureux; par **MM. J. PICCARD et A. HUMBERT** (1).

La résorcine se dissout assez abondamment dans l'acide sulfurique chaud; après peu de temps, il se sépare un corps cristallin qui a été signalé par Malin; mais ce dernier en avait méconnu la véritable nature. Il croyait avoir affaire à un simple produit d'addition se dédoublant en sulfate et résorcine par l'action d'une base (baryte). Ce corps est un acide disulfureux, dont le sel barytique est insoluble; c'est grâce à cette circonstance qu'il avait échappé à Malin.

Pour préparer cet acide, on introduit peu à peu 1 partie de résorcine en poudre dans 10 parties d'acide sulfurique concentré, chauffé à 150-160° dans une capsule. Quand les cristaux se séparent, on porte la temperature à 190-200° pour les redissoudre, puis on laisse refroidir. Cette dissolution s'opère sans dégagement de SO^2 et sans coloration si la résorcine est pure.

Les cristaux d'acide disulfureux se séparent facilement de leurs eaux-mères, à moins qu'on n'ait employé trop peu d'acide sulfurique; dans ce cas on obtient une bouillie de petits cristaux qu'il est difficile de priver de leurs eaux-mères. Il n'y a pas d'inconvénient du reste à employer un excès d'acide sulfurique, celui-ci ne dissolvant pas à froid l'acide disulfureux.

Les cristaux essorés à la trompe et lavés à l'acide sulfurique sont incolores, déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Pour les priver complétement de l'acide sulfurique en excès, il faut les transformer en sel barytique et décomposer de nouveau celui-ci par une quantité équivalente d'acide sulfurique.

Pour obtenir les sels de l'acide résorcine-disulfureux, on fait bouillir cet acide avec de la craie ou avec un lait de chaux. Dans le premier cas, on obtient le sel neutre cristallisant facilement, dans le second cas, on obtient un sel basique, trop soluble pour bien cristalliser. La solution du premier de ces sels n'est pas immédiatement précipitée par les carbonates alcalins, à cause de la formation du sel basique. Les sels de potassium et de sodium cristallisent avec difficulté. Le sel de baryum forme un précipité cristallin blanc obtenu par l'addition de $BaCl^2$ à la solution étendue d'un des sels précédents; il est bon de négliger les pre-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1479.

mières portions du précipité, qui sont moins pures. Ce sel a donné à l'analyse les nombres conduisant à la composition du sel basique $C^6H^2\begin{cases}O^2Ba\\(SO^3)^2Ba\end{cases}+5H^2O$; cette eau de cristallisation n'est pas chassée complétement à 200°.

La solution aqueuse d'acide résorcine disulfureux absorbe abondamment le brome et fournit des aiguilles soyeuses incolores qui constituent la tribromorésorcine; les deux groupes SO^3H sont donc oxydés dans cette réaction.

Sur les combinaisons arséniées aromatiques; par M. A. MICHAELIS (1).

Le chlorure d'arsenic, par son action sur le mercure-diphényle, donne naissance au *chlorure d'arséphényle* $AsC^6H^5Cl^2$ (t. XXVI, p. 204). La réaction commence déjà à froid et est terminée après une heure d'ébullition. Elle est exprimée par l'équation:

$$2AzCl^3+Hg(C^6H^5)^2=2AzCl^2C^6H^5+HgCl^2.$$

Le chlorure d'arsenic agit donc plus profondément sur le mercure-diphényle que le trichlorure de phosphore; ce dernier en effet ne réagit qu'à 180° en tubes scellés et n'enlève que la moitié du phényle au mercure-diphényle, en produisant du chlorure de mercure-phényle.

La réaction terminée, on décante le liquide, on épuise le résidu solide ($HgCl^2$) par du chlorure d'arsenic, puis l'on sépare par distillation fractionnée le chlorure d'arsenic du chlorure d'arséphényle. Ce dernier est mélangé, après une première distillation, avec un corps solide blanc (peut-être de la triphénylarsine) facile à séparer par rectification.

Chlorure d'arséphényle $C^6H^5AsCl^2$. — C'est un liquide incolore, très-réfringent, peu fluide, fumant très-faiblement à l'air et distillant de 252 à 255°.

Le chlorure d'arsenic se colore quelquefois en rouge, à la longue; le chlorure d'arséphényle préparé avec ce chlorure se colore en bleu après quelque temps. Il possède une odeur désagréable, faible à froid, pénétrante à chaud. Il n'est pas altéré par l'eau bouillante, mais se dissout dans les alcalis en donnant du chlorure de potassium et un sel soluble dans l'alcool

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1566.

absolu et renfermant sans doute $C^6H^5As(OK)^2$. Chauffé avec HCl concentré, ce sel régénère le chlorure d'arséphényle. Cette dernière réaction, qui montre que ce chlorure est beaucoup plus stable que le chlorure de phosphényle, est intéressante, car elle permettra d'obtenir le bromure et l'iodure d'arséphényle en remplaçant HCl par HBr et par HI.

Tétrachlorure d'arséphényle $C^6H^5AsCl^4$. — Le dichlorure d'arséphényle fixe facilement 1 moléc. de chlore en donnant un liquide jaune rouge que l'eau décompose vivement : il paraît se produire d'abord un oxychlorure solide, qui se décompose ensuite lui-même en produisant l'*acide monophénylarsinique*

$$C^6H^5AsO(OH)^2.$$

Cet acide cristallise en longues aiguilles blanches, solubles dans l'eau froide et très-solubles dans l'eau bouillante. Il fond à 168°. Neutralisé par l'ammoniaque, il donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc qui a pour composition $C^6H^5AsO(OAg)^2$. Ce sel est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

Chlorure d'arsédiphényle (ou de *cacodyle phénylique*) $(C^6H^5)^2AsCl$. — Ce corps se produit en même temps que le chlorure d'arséphényle et reste comme résidu dans la rectification du produit. Sa formation est due à une réaction secondaire. C'est un liquide épais, dense, à peu près inodore, bouillant au delà de 360°. L'eau ne l'altère pas.

Il fixe Cl^2 pour donner un *trichlorure* d'arsédiphényle solide, jaune, fusible à 174° et incristallisable par le refroidissement. L'eau bouillante le transforme successivement en un oxychlorure liquide et en

Acide diphénylarsinique $(C^6H^5)^2AsO(OH)$. — Celui-ci cristallise par le refroidissement de la liqueur filtrée en fines aiguilles peu solubles dans l'eau froide et fusibles à 174°. Son *sel d'argent* renferme $(C^6H^5)^2AsO(OAg)$; c'est un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique.

Cet acide correspond à l'acide cacodylique.

Sur la synthèse d'acides polybasiques au moyen de l'acide salicylique et du gaz carbonique ; par M. H. OST (1).

L'auteur, dans un mémoire précédent (t. XXV, p. 84), a mon-

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XIV, p. 93.

tré que le salicylate neutre ou basique de potassium fournit facilement de l'acide peroxybenzoïque sous l'influence de la chaleur, tandis que le salicylate neutre de sodium se dédouble déjà vers 220° en phénol, gaz carbonique et salicylate basique, et que ce dernier sel résiste parfaitement à une température de 300°. L'auteur, en répétant ses expériences à des températures encore supérieures, a observé que le salicylate basique, à l'abri de l'oxygène, peut être porté bien au-dessus de 300° sans qu'il subisse la moindre altération; même si on le chauffe jusqu'au point où il se charbonne partiellement, on obtient aucune trace d'acide peroxybenzoïque, et on retrouve la majeure partie de l'acide salicylique non altéré.

Les choses se passent ainsi, si l'opération se fait à l'abri de l'air et du gaz carbonique, dans une atmosphère d'hydrogène, par exemple; en présence du gaz carbonique, il distille du phénol et il se forme deux nouveaux acides

$$C^6H^3(OH)(CO^2H)^2 \quad \text{et} \quad C^6H^2(OH)(CO^2H)^3,$$

auxquels l'auteur a donné les noms d'acides *orthophénoldicarbonique* et *orthophénoltricarbonique*. Le mode de génération de ces acides est tout à fait analogue à celui de l'acide salicylique par le phénol; ils résultent de la fixation d'une ou de deux molécules de gaz carbonique sur le salicylate basique de sodium. La réaction n'est cependant pas aussi simple, puisque, comme dans la préparation de l'acide salicylique, il distille du phénol et que les deux nouveaux acides existent à l'état de sels basiques dans le produit de la réaction. La formation de l'acide orthophénoldicarbonique, par exemple, peut être expliquée par l'équation :

$$3[C^6H^4(ONa)(CO^2Na)]+CO^2=C^6H^5OH+2[C^6H^3(ONa)(CO^2Na)^2].$$

Pour apprécier la température à laquelle ces deux acides se forment, l'auteur a chauffé l'appareil dans un bain métallique dont il déterminait la température au moyen d'un thermomètre à air.

Le salicylate basique de sodium qui a servi pour ces expériences a été préparé soit en chauffant le salicylate neutre à 220-230° dans un courant d'hydrogène pur, ou bien en saturant directement l'acide par 2 molécules de soude; le premier procédé fournit un produit plus pur, mais on perd la moitié de l'acide salicylique; dans la plupart des cas, le sel préparé d'après le second procédé pourra être employé.

Au-dessous de 340°, le gaz carbonique n'est absorbé que très-lentement par le salicylate basique de sodium ; à 360° la réaction est déjà plus rapide, mais la température la plus favorable est à 370-380°; au bout de quelques heures, la transformation de l'acide salicylique est complète et, comme aux températures inférieures, l'acide orthophénoltricarbonique se trouve en proportion dominante dans le produit. A une température encore supérieure, vers 400°, l'absorption du gaz carbonique est encore plus rapide, mais une partie de la matière se charbonne. Il est singulier qu'on obtienne toujours une plus grande quantité d'acide orthophénoltricarbonique, même à des températures moins élevées; mais l'auteur s'est assuré que l'acide orthophénoldicarbonique fixe assez facilement le gaz carbonique pour se transformer en acide tricarbonique. Lorsqu'il s'agit donc de préparer l'acide orthophénoldicarbonique, il est avantageux de faire réagir le gaz carbonique rapidement et pendant un court laps de temps ; on opère à une température voisine de 400°, quoiqu'on perde ainsi une certaine quantité de matière.

Lorsqu'on emploie des quantités de salicylate basique de sodium ne dépassant pas 50 grammes, il est facile de chauffer la cornue uniformément; mais si l'on veut traiter en une seule opération 500 ou 750 grammes de ce sel, il faut employer une cornue en fonte munie d'un agitateur et prolonger l'action de la chaleur pendant 12 à 24 heures. Le produit de la réaction est alors dissous dans l'eau, acidulé fortement par l'acide chlorhydrique et porté à l'ébullition pendant un temps assez long; les impuretés colorées, qui étaient dissoutes dans le liquide alcalin, se précipitent en majeure partie, et la liqueur filtrée est peu colorée. Si le produit est riche en acide dicarbonique, les impuretés peuvent retenir une certaine quantité de cet acide qui est un peu soluble dans l'eau. On neutralise exactement la liqueur par l'ammoniaque, on ajoute un excès de chlorure de baryum, on porte à l'ébullition et on filtre après refroidissement; l'orthophénoltricarbonate de baryum étant presque insoluble dans l'eau se précipite et, après lavage, est décomposé par l'acide chlorhydrique bouillant, puis le tout est dissous dans l'eau et la solution est concentrée par évaporation. L'acide orthophénoltricarbonique cristallise sous forme de croûtes fortement colorées.

Le liquide, qui a été séparé par filtration de l'orthophénoltricarbonate de baryum, est précipité par l'acide chlorhydrique et le

dépôt, mélange d'acide salicylique et d'acide orthophénoldicarbonique, est mis à digérer avec du chloroforme chaud qui dissout l'acide salicylique.

Acide orthophénoldicarbonique $C^6H^3(OH)(CO^2H)^2$. — Purifié par cristallisation dans l'eau en présence du charbon animal, ou dans l'acide chlorhydrique étendu, il se présente en longues aiguilles, ressemblant à celles de l'acide salicylique ; ces aiguilles forment souvent des mailles, elles se croisent sous un angle de 60°, ou bien elles sont accolées suivant leur longueur et le cristal présente alors un angle rentrant à l'une de ses extrémités.

Cet acide est anhydre ; il se dissout dans environ 5000 parties d'eau à 10° et dans 160 parties d'eau bouillante. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans le chloroforme. Il fond au-dessus de 270° en se décomposant, mais il commence à se sublimer dès 200° ; à une température voisine de 270°, il se volatilise assez rapidement en se dédoublant en partie en gaz carbonique, acide salicylique et phénol ; il reste toujours une matière charbonneuse au fond de la cornue.

L'acide n'est pas du tout volatil avec les vapeurs aqueuses. Il est coloré en rouge violacé par le perchlorure de fer.

L'acide orthophénoldicarbonique est bibasique ; ses sels, à l'exception des sels de plomb, de cuivre et d'argent, sont solubles dans l'eau.

Orthophénoldicarbonate de sodium $C^6H^3(OH)CO^2Na)^2$. — Sel extrêmement soluble dans l'eau, ne cristallisant pas par l'évaporation spontanée de sa solution, mais se déposant en lamelles étroites allongées lorsqu'on refroidit sa solution concentrée.

Ces cristaux contiennent plus de leur moitié en poids d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à l'air à l'exception de 2 molécules qui ne se dégagent que dans le vide et qui sont absorbées de nouveau lorsqu'on expose le sel sec à l'air.

Les sels de *potassium* et d'*ammonium*, ainsi que ceux des *métaux terreux*, sont aussi très-solubles dans l'eau ; le sel *barytique* cristallise en petites aiguilles indistinctes ou en tables. Le sel de *calcium neutre* est en petits prismes obliques ou en longs cristaux spéculaires. La solution concentrée de ce sel étant additionnée d'eau de chaux, laisse déposer, au bout de quelque temps, de petits mamelons de sel de *calcium basique*

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3(CO^2)^2Ca.O \\ C^6H^3(CO^2)^2Ca.O \end{matrix}\right\rangle Oa + 5H^2O ;$$

l'eau de cristallisation se dégage vers 220°, mais le sel commence à s'altérer à cette température.

Il est un peu soluble dans l'eau, assez pour que l'acide chlorhydrique produise dans la solution un précipité d'acide dicarbonique; l'acide carbonique le ramène à l'état de sel neutre. L'auteur n'a pu obtenir un sel de baryum basique.

Le sel de *zinc* est en prismes très-solubles; le sel de *cadmium*, en petites aiguilles assez peu solubles dans l'eau froide.

Sel d'argent neutre $C^6H^3(OH)(CO^2Ag)^2$. — Précipité amorphe visqueux obtenu par double décomposition entre le sel ammonique et le nitrate d'argent.

Sel d'argent acide $C^6H^3(OH)(CO^2H)(CO^2Ag)$.—Fines aiguilles anhydres, peu solubles dans l'eau froide, qu'on obtient en mélangeant des solutions chaudes d'acide libre et de nitrate d'argent employé en excès.

Orthophénoldicarbonate d'éthyle $C^6H^3(OH)(CO^2C^2H^5)^2$.—La solution alcoolique de l'acide est saturée de gaz chlorhydrique, portée à l'ébullition, saturée de nouveau, et cette série d'opérations est répétée encore plusieurs fois; puis le produit est précipité par l'eau, la masse solide est mise en digestion avec une solution de carbonate de sodium, dont il ne faut pas employer un excès, et enfin distillée avec la vapeur d'eau. L'éther forme une masse cristalline blanche, fusible à 52°, un peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le carbonate sodique le dissout en proportion sensible; la soude en absorbe une grande quantité et le saponifie facilement à chaud. Sa solution alcoolique ne donne pas de précipité avec la soude alcoolique.

Acide orthophénoltricarbonique $C^6H^2(OH)(CO^2H)^3$. — L'acide brut, dont on a indiqué plus haut le mode de préparation, est purifié par cristallisations répétées dans l'alcool faible; il est préférable de le traiter préalablement par le zinc et l'acide chlorhydrique, car une seule cristallisation suffit alors pour l'obtenir parfaitement incolore. L'acide orthophénoltricarbonique étant très-soluble dans l'eau et montrant de plus une grande tendance à la sursaturation, il en reste une notable proportion dans les premières eaux-mères; on évapore celles-ci et on épuise le résidu par l'alcool absolu.

Cet acide cristallise de sa solution chaude et concentrée en masses mamelonnées ou en prismes courts, réunis et mal développés, qui contiennent 1 molécule d'eau; si les solutions sont

moins concentrées, il ne se dépose qu'au bout de quelque temps, en longues aiguilles soyeuses, renfermant 2 molécules d'eau. Ces aiguilles perdent presque complétement leur eau à 50°, tandis que les prismes exigent une température supérieure pour devenir anhydres.

L'acide orthophénoltricarbonique est coloré en rouge foncé par le chlorure ferrique. Il se dissout dans environ 200 parties d'eau à 10°; l'alcool chaud le dissout abondamment, l'éther difficilement et le chloroforme pas du tout.

Vers 180°, l'acide commence à perdre de son poids, en même temps qu'il se forme un léger sublimé qui augmente au fur et à mesure que la température s'élève; à 270-280°, la sublimation s'opère rapidement si l'on opère dans un courant d'hydrogène: il se forme du gaz carbonique, de l'acide orthophénoldicarbonique, de l'acide salicylique et du phénol; le sublimé ne contient pas d'acide tricarbonique non altéré.

Cet acide ne se volatilise pas avec la vapeur d'eau; chauffé brusquement, il fond au-dessus de 270°, en se décomposant.

L'acide orthophénoldicarbonique est tribasique; tous ses sels neutres, à l'exception des sels alcalins, sont à peu près insolubles dans l'eau; le sel *sodique* ne cristallise pas; les sels de *potassium et d'ammonium* peuvent être obtenus en cristaux, le dernier en aiguilles. Les sels acides cristallisent plus faiblement.

Sel de baryum neutre $(C^6H^2(OH)(CO^2)^3)^2Ba^3+8H^2O$. — Précipité cristallin blanc, presque insoluble dans l'eau, perdant son eau en partie dans le vide où à 100°, complétement à 200°.

Sel de baryum biacide $(C^6H^2(OH)(CO^2H)^2CO^2)^2Ba+6H^2O$. — Lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum à une solution saturée à froid d'acide libre, on obtient des petites aiguilles groupées en étoiles; ce sel perd aisément une partie de son eau à l'air; à 120° il devient anhydre et commence à s'altérer à 150°. Il se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante et cristallise, par le refroidissement, en longues aiguilles ou en prismes courts; ces deux formes diffèrent par leur teneur en eau de cristallisation.

Sel de calcium. — Il ressemble au sel barytique et renferme comme lui $8H^2O$. Le sel anhydre se dissout assez facilement dans l'eau froide, mais se dépose bientôt en lamelles très-allongées.

Sel de calcium biacide. — La solution chaude de l'acide étant additionnée d'un excès de chlorure de calcium, on obtient par le refroidissement de magnifiques aiguilles, peu solubles dans l'eau

froide. Ce sel renferme, comme le sel barytique $6H^2O$, qu'il ne perd nullement à l'air, mais à 160°.

Sel d'argent neutre $C^6H^2(OH)(CO^2Ag)^3+3H^2O$. — Précipité cristallin soluble dans l'eau bouillante, et cristallisant par le refroidissement en aiguilles réunies sous forme de sphères. Ce sel perd son eau à 150° en prenant une couleur violette; à une température supérieure il se décompose brusquement en se boursouflant.

Orthophénoltricarbonate d'éthyle $C^6H^2(OH)(CO^2C^2H^5)^3$. — Il se produit très-facilement lorsqu'on sature de gaz chlorhydrique la solution alcoolique de l'acide; on précipite ensuite le liquide par l'eau, on fait digérer la masse solide avec du carbonate de sodium, et on la fait cristalliser dans l'alcool. L'éther est en beaux cristaux incolores fusibles à 84° et distillant avec décomposition partielle à une très-haute température. Il se dissout dans 25 p. environ d'alcool froid, mais il est très-soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther. La soude aqueuse ne le décompose que par une ébullition prolongée pendant plusieurs heures.

On obtient le *dérivé sodé* de cet éther $C^6H^2(ONa)(CO^2C^2H^5)^3$ en mélangeant des solutions alcooliques froides d'éther et de soude; il se forme un précipité de petites aiguilles qui se transforment peu à peu en grands prismes clinorhombiques. Ce dérivé sodé est anhydre; il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'alcool bouillant en dissout une faible proportion. L'eau bouillante le dissout à la longue, et la solution fournit, en se refroidissant, de très-fines aiguilles du *diethylorthophénoltricarbonate de sodium* $(C^6H^2(OH)(CO^2C^2H^5)^2(CO^2Na)$. Purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant, ce sel retient 1 molécule d'eau qui se dégage à 120°; le sel anhydre est très-peu soluble dans l'alcool bouillant, tandis que le sel hydraté s'y dissout assez facilement. Il est soluble dans l'eau. Le chlorure de baryum produit dans la solution un précipité blanc, soluble à chaud et cristallisant en belles aiguilles.

L'acide chlorhydrique précipite de la solution du sel sodique, l'*acide diéthylorthophénoltricarbonique* $C^6H^2(OH)(CO^2C^2H^5)^2(CO^2H)$; cet acide se dépose dans l'alcool étendu en lamelles très-étroites, contenant 1 molécule d'eau qui se dégage lentement dans l'air sec, rapidement à 100°. La substance déshydratée fond à 148° et se sublime à une température supérieure. Elle est très-soluble dans l'alcool fort, assez soluble dans l'eau bouillante; le

composé hydraté fond sous l'eau bouillante, tandis qu'à l'état anhydre, il reste solide.

L'orthophénoldicarbonate neutre de sodium ne résiste pas à l'action de la chaleur, et se dédouble nettement à 220-250°, en gaz carbonique, phénol et orthophénoldicarbonate basique de sodium :

$$3[C^6H^3(OH)(CO^2Na)^2]=2[C^6H^2(ONa)(CO^2Na)^2]+2CO^2+C^6H^5.OH.$$

L'orthophénoltricarbonate neutre de sodium se comporte d'une manière analogue. Les sels basiques ne s'altèrent pas à des températures supérieures à 300°.

L'orthophénoltricarbonate basique de sodium ne paraît plus fixer d'acide carbonique, du moins l'auteur n'est-il pas parvenu à isoler un acide tétracarbonique ou même pentacarbonique; il se propose de continuer néanmoins ses recherches dans ce sens.

Sur les dérivés éthylés de l'acide salicylique; par M. Chr. GŒTTIG (1).

Salicylate monoéthylique $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COOC^2H^5\end{matrix}\right.$. — L'auteur prépare cet éther, déjà connu, par l'action de HCl sur la solution alcoolique d'acide salicylique et précipitant par l'eau. Il distille entre 226 et 228°.

Salicylate diéthylique $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\COOC^2H^5\end{matrix}\right.$. — Il a été obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle, à 160°, sur une quantité équivalente de la combinaison potassique de l'éther monoéthylique. C'est une huile distillant entre 160 et 165°. Il se produit aussi par l'action d'un mélange de potasse et d'iodure d'éthyle sur l'acide salicylique, à 160°, d'après l'équation

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.+2KHO+2C^2H^5I=C^6H^4\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{matrix}\right.+2KI+2H^2O.$$

La réaction peut s'effectuer par l'ébullition du mélange avec de l'alcool dans un cohobateur.

Le salicylate diéthylique est un liquide incolore, neutre, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Il ne se solidifie pas à — 18°. Densité = 1,1005.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1473.

Sur la disuccinyle-phénylène-diamine; par M. R. BIEDERMANN (1).

L'auteur a fait agir sur la phénylène-diamine fusible à 140° (dérivée de la métanitraniline) le chlorure de succinyle ou l'anhydride succinique ou, plus simplement encore, l'acide succinique. Après une demi-heure de fusion à 200°, le produit fut épuisé par l'eau bouillante qui laissa un composé cristallin insoluble dans tous les dissolvants habituels, très-peu soluble dans l'acide acétique glacial, fusible à une température élevée et sublimable au rouge sombre en aiguilles blanches et brillantes. Ce corps a pour composition

$$C^{14}H^{12}Az^2O^4 = C^6H^4 < \begin{matrix} Az = (CO)^2.C^2H^4 \\ Az = (CO)^2.C^2H^4 \end{matrix}.$$

Il se forme par l'action de 2 molécules d'acide succinique sur 1 molécule de phénylène-diamine, avec élimination de $4H^2O$.

Ce composé ne se combine ni aux bases ni aux acides. L'ébullition avec les alcalis le dédouble à la longue en phénylène-diamine et acide succinique.

La disuccinyle-phénylène-diamine résiste à l'action de l'acide nitrique fumant qui le dissout à l'ébullition et l'abandonne de nouveau, par le refroidissement, en belles aiguilles. Mais on peut obtenir un dérivé nitré jaune par l'action d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré ou d'anhydride phosphorique.

L'anhydride phtalique donne, comme l'acide succinique, des combinaisons avec les diamines. L'acide salicylique paraît donner des produits de condensation analogues.

Sur l'acide naphtylsulfinique; par M. E. GESSNER (2).

Cet acide (aussi appelé à tort acide naphtalinesulfureux (3), se forme par la réduction du chlorure naphtylsulfureux (Otto, t. X, p. 479). L'acide libre $C^{10}H^7SO.OH$ s'oxyde à l'air en se transformant en acide naphtylsulfureux, il est réduit par le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1668.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1500.
(3) Il correspond à l'acide hydrosulfureux HSO.OH de M. Schutzenberger.

zinc et l'acide sulfurique à l'état de sulfhydrate de naphtyle. C'est l'étude plus approfondie des isomères α et β de cet acide qu'a entreprise l'auteur

Acide naphtylsulfinique α. — A une solution éthérée de 20 à 25 grammes de chlorure naphtylsulfureux on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium en faisant bouillir au réfrigérant à reflux, jusqu'à ce qu'une goutte de la solution éthérée s'évapore sans résidu. On distille alors l'éther (après 10 à 12 heures d'ébullition), on dissout le résidu dans une petite quantité d'eau, on sursature la solution par HCl et on concentre. L'acide naphtylsulfinique se dépose alors, par le repos, sous la forme d'une croûte cristalline. On le purifie en le transformant successivement en sels de baryum et de plomb. Ce dernier, décomposé par H^2S, forme, par la concentration de la solution, des lamelles brillantes blanches, solubles dans l'eau pure, peu solubles dans HCl étendu, assez solubles dans l'alcool et fort peu dans l'éther. Il ne fond qu'à une température élevée.

L'acide chlorhydrique décompose cet acide à 180° en naphtaline et acide sulfureux :

$$C^{10}HSO^2H+H^2O=C^{10}H^8+SO^3H^2 \quad \text{ou} \quad SO^2+H^2O.$$

L'acide naphtylsulfinique en solution aqueuse paraît donner un dérivé bromé par l'action du brome.

Sel de potassium α $2C^{10}H^7SO^2K+H^2O$. — Écailles soyeuses blanches groupées en masses radiées, très-solubles dans l'eau.

Sel de baryum α $2(C^{10}H^7SO^2)^2Ba+3H^2O$. — Fines aiguilles soyeuses, solubles dans 201 p. d'eau froide et dans 50 p. d'eau à 100°.

Sel de plomb α $(C^{10}H^7SO^2)^2Pb+H^2O$. — Il cristallise de sa solution concentrée en longues aiguilles soyeuses enchevêtrées. Il est très-soluble dans l'alcool.

Sel d'argent α $C^{10}H^7SO^2Ag$. — Écailles blanches, anhydres, solubles dans l'eau et dans l'alcool, ne se décomposant pas à 200°.

Acide naphtylsulfinique β. — Le chlorure naphtylsulfureux β, en solution éthérée, est déjà réduit à froid par l'amalgame de sodium. On achève la réaction par une ébullition prolongée, on distille l'éther et on reprend le résidu par l'alcool, qui dissout le naphtylsulfinate de sodium et laisse le chlorure. L'acide libre se sépare de son sel de sodium, par l'addition d'acide chlorhydrique, sous la forme d'une poudre blanche, microcristalline. Il fond à

105° et se concrète de nouveau à 84-86°. Il est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu. Ce dernier le décompose déjà à 150°.

Sel de potassium β. — Lamelles blanches, peu brillantes, renfermant 1/2 H^2O, solubles dans l'alcool, très-solubles dans l'eau.

Sel de baryum β. — Aiguilles anhydres blanches, solubles dans 21 p. 5 d'eau à 15° et dans 16 p. d'eau bouillante.

Sel de calcium β. — Poudre cristalline blanche, dénuée d'éclat, renfermant $3H^2O$, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de magnésium β. — Écailles renfermant $6H^2O$, d'un aspect gras, plus solubles dans l'alcool que dans l'eau.

La solution aqueuse d'acide naphtylsulfinique β absorbe les vapeurs de brome et laisse déposer une poudre blanche : c'est l'*acide monobromé*, dont le sel de baryum $(C^{10}H^6BrSO^2)^2Ba$ forme de même une poudre grenue très-peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le chlorure bromonaphtylsulfureux, qui, d'après M. Otto, forme une masse poisseuse semi-fluide, donne, par l'amalgame de sodium, un acide sulfinique bromé. En voulant préparer ce chlorure, par l'action de PCl^5 sur l'acide bromonaphtylsulfureux, l'auteur a obtenu un produit cristallisant dans l'éther, après décoloration par le noir animal, en belles aiguilles blanches, fusibles à 115-116°, mais ce corps est non le chlorure bromonaphtylsulfureux $C^{10}H^6BrSO^2Cl$, mais le *bromure chloronaphtylsulfureux* $C^{10}H^6ClSO^2Br$, ainsi que l'a montré sa décomposition par l'ammoniaque. Il y a donc eu interversion des halogènes.

La réduction de ce chlorure bromé, dissous dans l'éther, par l'amalgame de sodium, s'effectue facilement à froid. Le produit, repris par l'eau et décomposé par HCl, fournit l'*acide chloronaphtylsufinique* $C^{10}H^6ClSO^2H$, cristallisant dans l'eau en écailles blanches et dans l'alcool en fines aiguilles. Son sel barytique forme un précipité pulvérulent et cristallise dans l'eau bouillante en lamelles brillantes, insolubles dans l'alcool et renfermant $2(C^{10}H^6ClSO^2)^2Ba + 3H^2O$.

Sur la phlorizine et la phlorétine; par **M. J. LŒWE** (1).

L'auteur a soumis la phlorizine et la phlorétine à de nouvelles analyses, et il modifie les formules généralement admises pour ces corps.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xv, p. 28.

La *phlorizine* renferme en moyenne, d'après l'auteur, C=52,38; H=5,71, chiffres qui conduisent à la formule $C^{23}H^{30}O^{14}$. A 100-105° elle perd 6,7°/oH^2O et renferme alors C=55,69 ; H=5,26, chiffres correspondant à la formule $C^{23}H^{26}O^{12}$. La phlorizine cristallisée serait donc $C^{23}H^{26}O^{12}+2H^2O$.

Sa solution alcoolique, additionnée d'un léger excès de potasse alcoolique, fournit une masse sirupeuse jaune foncé qui se précipite au fond du vase; cette masse constitue un composé potassique de la phlorizine, car il régénère ce corps lorsqu'on le dissout dans l'eau et qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu.

La phlorizine ainsi régénérée possède la même composition que le corps primitif.

Phlorétine. — Ce produit de dédoublement se forme lorsqu'on chauffe à 100° la phlorizine avec de l'eau additionnée de 1 °/o d'acide sulfurique; il prend encore naissance par l'action de l'eau seule à 110° sur la phlorizine, pourvu que l'action soit prolongée pendant huit jours; enfin, on l'obtient en chauffant la phlorizine sèche à 130° pendant plusieurs jours. Dans tous ces cas, il se produit en même temps du glucose. La phlorétine purifiée par plusieurs dissolutions dans l'alcool, suivies de précipitations par l'eau bouillante, a donné à l'analyse (moyenne d'un grand nombre de déterminations faites avec les produits de différentes préparations) C=64,36; H=4,54, chiffres qui conduisent à la formule $C^{17}H^{14}O^6$. L'auteur représente le dédoublement de la phlorizine sèche par l'équation :

$$C^{23}H^{26}O^{12}=C^{17}H^{14}O^6+C^6H^{12}O^6.$$

Les quantités de phlorétine et de sucre formées correspondent à cette équation (trouvé : 57,5 °/o de phlorétine et 36,7 °/o de sucre; calcul : 59,25 et 33,96 °/o).

Si l'on admet la formule de l'auteur, le dédoublement net de la phlorétine en phloroglucine et acide phlorétique ne peut être exprimée par une équation simple.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Méthode pour le dosage volumétrique du zinc;
par **M. C. FAHLBERG** (1).

L'auteur propose de titrer le zinc en solution acide (chlorhydrique) par le ferrocyanure de potassium, et emploie pour la réaction finale une solution de nitrate d'urane, qui dès qu'il existe un excès de ferrocyanure potassique dans la solution, donne un précipité ou du moins une coloration brune. La présence du manganèse ne peut troubler le résultat, le ferrocyanure de ce métal étant soluble dans l'acide chlorhydrique étendu ; l'alumine est également sans influence. Après l'attaque du minerai par l'eau régale, les métaux étrangers précipitables par l'hydrogène sulfuré et le fer sont éliminés par les moyens ordinaires, la solution ammoniacale filtrée qui contient le zinc est neutralisée par l'acide chlorhydrique et additionné de 10 à 15^{cc} d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,12. Le titrage est effectué directement sur cette solution avec une solution de ferrocyanure de potassium dont 1^{cc} correspond à 0^{gr},01 de zinc ; la réaction finale se fait sur une plaque en porcelaine sur laquelle on a disposé d'avance une série de gouttes d'une solution de nitrate d'urane.

D'après l'auteur, les résultats que fournit cette méthode seraient exacts à 0,2-0,3 centièmes.

Sur l'attaque du fer chromé; par **M. R. KAYSER** (2).

L'auteur propose d'effectuer l'attaque du fer chromé (1 p.) par un mélange de carbonate de sodium (2 p.) et de chaux hydratée pure (3 p.). Ce mélange est maintenu dans un creuset ouvert au rouge clair pendant une demi-heure ; on a soin de remuer souvent la masse ; le chromate formé peut en être facilement extrait par l'eau bouillante.

Sur une nouvelle méthode de dosage du phosphore, de l'arsenic, du soufre, du chlore, du brome et de l'iode dans les substances organiques; par **M. G. BRUGELMANN** (3).

La méthode proposée par l'auteur consiste à brûler la matière

(1) *Zeitschrist für analytische Chemie*, t. XIII, p. 379.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t XV, p. 187.
(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XV, p. 1, et t. XVI, p. 1.

organique dans un courant d'oxygène et à condenser les produits par une couche incandescente de chaux pure, ou de chaux sodée, dans le cas du dosage du brome et de l'iode. On opère dans un tube en verre de Bohême ouvert aux deux bouts, d'un diamètre intérieur de 12 millimètres; on y introduit successivement : 1° une feuille de platine large de 2 centimètres, roulée en spirale et formant tampon; 2° une couche de chaux en grain ou de chaux sodée, qu'on tasse légèrement pour qu'elle occupe tout le diamètre du tube; on donne à cette couche une longueur de 10 centimètres qui suffit parfaitement pour retenir complétement les éléments à doser; 3° une deuxième feuille de platine d'une largeur de 5 centimètres et roulée en spirale; lorsqu'il s'agit de corps renfermant du phosphore ou de l'arsenic, cette spirale doit être remplacée par une couche de fragments de verre très-peu fusible; 4° une couche d'amiante d'une longueur de 15 centimètres; cette couche est indispensable pour empêcher des explosions lorsqu'on opère sur des corps volatils ou sur des substances émettant à une température peu élevée des gaz ou des vapeurs combustibles; 5° la substance introduite directement dans le tube, ou contenue dans une nacelle ou dans une ampoule, peut être en morceaux volumineux. Enfin, le tube est fermé par un bouchon portant un tube très-étroit (diamètre $0^{mm},5$) par lequel on fait arriver l'oxygène; l'autre extrémité du tube reste ouverte. La longueur totale du tube est de 40 à 50 centimètres. On commence par chauffer la première moitié de la couche de chaux, puis l'on fait arriver l'oxygène pendant qu'on porte l'autre moitié au rouge; à ce moment, on commence la combustion de la substance en observant certaines précautions sur lesquelles l'auteur insiste dans son Mémoire, mais qui ne sauraient trouver place ici. L'oxygène doit toujours être en excès dans le tube, de sorte que les produits arrivant sur la chaux sont entièrement brûlés; dans aucun cas, la chaux ne doit noircir. La vitesse du courant d'oxygène est donc soumise à des variations, mais en moyenne, on fait arriver dans le tube 100 centimètres cubes par minute.

Si l'on brûle des matières volatiles ou des substances qui se décomposent à basse température, en fournissant des vapeurs, on ne peut pas toujours prévenir les explosions, même en chauffant avec grande précaution; dans ce cas, on commencera la combustion dans un courant d'air et l'on ne fera arriver l'oxygène qu'au

moment où l'on aura chassé, par la chaleur, toute la substance dans la couche d'amiante,

Les substances riches en phosphore sont mélangées de 3 fois leur poids de chaux et placées dans une grande nacelle en platine.

La combustion achevée, on casse le tube à l'endroit où la couche d'amiante touche à la spirale en platine, on enlève avec soin les moindres parcelles d'amiante, on nettoie extérieurement le tube et l'on chauffe le contenu avec de l'eau, pour le délayer complétement, puis on ajoute peu à peu de l'acide nitrique jusqu'à ce que le tout soit entré en dissolution ; de cette manière on n'emploie qu'un léger excès d'acide nitrique. Il est bon de dissoudre séparément les deux derniers centimètres de chaux qui ne doivent pas contenir trace des éléments cherchés, si l'analyse a bien marché. Il est bien entendu que le tube et la nacelle doivent être rincés soigneusement à l'acide nitrique faible.

Dans cette solution les éléments haloïdes sont précipités à l'état de chlorure, de bromure ou d'iodure d'argent, ou ils sont dosés volumétriquement par le procédé de Volhard au moyen de deux solutions titrées de sulfocyanate d'ammonium et de nitrate d'argent, le sulfate ferrique servant comme indicateur (*Voy.* t. XXII, p. 64). Ajoutons cependant, qu'une partie de l'iode se trouve à l'état d'iode libre et d'acide iodique et doit être ramenée préalablement à l'état d'acide iodhydrique par addition d'acide sulfureux jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée.

L'acide sulfurique est dosé à l'état de sulfate de baryum ou bien volumétriquement par une solution titrée de chlorure de baryum d'après la méthode Wildenstein (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. I, p. 431) que l'auteur a modifiée légèrement (Voy. *ibid.*, t. XVI, p. 19). Enfin les acides phosphorique ou arsénique sont dosés volumétriquement par le nitrate d'urane ; l'auteur modifie légèrement cette méthode de dosage de l'acide arsénique (*Zeitschrift für analytiche Chemie*, t. XVI, p. 16).

La chaux et la chaux sodée sont employées sous forme de grains dont le diamètre dépasse 1 millimètre ; elles doivent être exemptes de chlore, de soufre, de phosphore, de fer et d'alumine. L'auteur décrit la préparation de la chaux pure et de la chaux sodée ; pour cette dernière il emploie 4 p. de chaux pure et 1 p. de soude pure préparée avec du sodium.

En terminant, l'auteur donne un grand nombre d'analyses très-satisfaisantes.

Nous n'avons pu suivre l'auteur dans tous les détails touchant l'exécution pratique de la méthode, détails qui sont de première importance lorsqu'il s'agit de la mettre en œuvre, mais qui ne peuvent être résumés. Nous renvoyons l'auteur intéressé aux deux mémoires originaux.

La méthode nous paraît présenter un grand intérêt pour le dosage du chlore, du soufre et du phosphore dans les substances qui en sont pauvres, comme les produits végétaux et animaux; elle permet, en effet, de brûler en peu de temps une grande quantité de matière (environ 20 grammes en 2 heures).

Sur le dosage du soufre dans le gaz de l'éclairage; par M. G. BRUGELMANN (1).

L'auteur a appliqué la méthode décrite dans la note précédente au dosage du soufre dans le gaz de l'éclairage. Le gaz est mesuré sur l'eau dans un ballon contenant environ 10 litres; on connaît exactement la pression et la température, ce qui permet de réduire le volume à 0° et 760^{mm}; on le déplace au moyen de l'eau et on le fait arriver dans le tube à combustion par un tube très-étroit engagé dans un bouchon, parallèlement à un tube tout semblable par lequel arrive l'oxygène. Le tube à combustion est monté comme nous l'avons dit plus haut, seulement la couche d'amiante possède une longueur plus considérable; on lui donne environ 20 centimètres.

On chauffe au rouge la couche de chaux, la spirale ou les fragments de verre qui suivent et seulement 1 centimètre de la couche d'amiante, puis on fait arriver l'oxygène (environ 100 centimètres cubes par minute) et du gaz de l'éclairage en quantité telle que l'oxygène se trouve toujours en léger excès. Lorsqu'on emploie environ 10 litres de gaz, ce qui suffit dans la majorité des cas, l'opération dure 1 heure 1/2 à 2 heures.

L'acide sulfurique fixé par la couche de chaux est dosé comme nous l'avons indiqué. Par ce procédé, l'auteur a trouvé dans le gaz de l'éclairage de Leipzick, suivant les époques, 0^{gr},0029 à 0^{gr},0051 de soufre par 10 litres de gaz.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XV, p. 175.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Extraction de la matière colorante rouge des marcs de raisin; par A. CARPENÈ (1).

L'auteur utilise le résidu de la distillation des marcs à la vapeur, provenant de la fabrication de l'alcool. Le marc est égoutté et exprimé; la liqueur colorée abandonnée au refroidissement, pour séparer le bitartrate de potasse et le tartrate de chaux, qui cristallisent. La liqueur ainsi préparée avec un marc de cépage *Rabosa* avait la composition suivante, rapportée à 1 litre :

Extrait sec à 110°=	23gr,24
Acidité exprimée en acide tartrique	9 45
Eau	976 12
Bitartrate potassique	4 77
Tannin	3 22
Phosphates et sulfates de potasse et de chaux	1 51
Matières extractives (albuminoïdes, cellulaires, chlorophylle, matières colorantes)	9 32
	1000gr,00

A 1 litre de cette liqueur, réduite au quart au bain-marie, on ajoute 750 centimètres cubes d'alcool à 94°, et l'on filtre pour séparer un abondant précipité. Acidité de la liqueur filtrée, 4,88. Ce liquide rouge est alors additionné d'un lait de chaux sans arriver à saturation. On filtre et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu de façon à reproduire une acidité de 9 p. 1,000. On distille alors la liqueur, en ajoutant de temps à autre quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Après distillation, on ajoute 1 gramme de glycérine et encore une fois un peu d'alcool pour enlever, par une nouvelle évaporation, le reste de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un extrait pesant 12gr,3 par litre et ainsi constitué :

Matières colorante et extractive	3gr,64
Tannin	1 36
Acides tartrique, malique et chlorhydrique.	traces
Chlorures, phosphates, sulfates	traces
Glycérine	1gr.
Alcool	trace
Eau	6gr,315
	12gr,319

(1) *Rivista di viticoltura ed enologia italiana*, 15 avril 1877.

Cet extrait a l'aspect du carmin de cochenille ammoniacal. Il est insoluble dans l'eau, même acidulée par les acides organiques et minéraux, très-soluble dans l'alcool à 94° cent. et à 50° cent., soluble dans l'eau alcoolisée et acidulée à la fois.

On peut employer cet extrait à colorer les vins, et d'autant mieux qu'ils sont plus alcooliques.

La fabrication en est peu coûteuse, puisqu'on retrouve l'alcool et que les bitartrates retirés des eaux-mères payent la main-d'œuvre.

Essai des savons (1).

On prélève sur la masse du savon un fragment de 60 à 80 grammes qu'on dissout dans 1,000^{cc} d'eau (volume total mesuré à froid). On prélève 50^{cc} de cette solution pour chaque détermination.

Alcali total. — On étend 50^{cc} de la solution ci-dessus jusqu'à 200^{cc} et on titre cette solution avec un acide titré, en se servant d'éosine comme indicateur; le point de saturation est exactement indiqué par la décoloration de la liqueur, l'éosine étant précipitée avec l'acide gras.

Alcali libre. — On ajoute 50^{cc} de solution de savon à 300^{cc} d'une solution saturée de sel marin; le savon neutre est précipité et l'alcali non combiné peut être titré dans la liqueur filtrée (la filtration doit se faire sur un filtre mouillé). L'alcali *combiné* est donné par la différence entre ces deux titrages.

Acides gras. — On agite 50^{cc} de la solution avec un excès d'acide et du sulfure de carbone, on répète une ou deux fois l'agitation avec une nouvelle quantité de ce dernier, on décante la solution sulfocarbonique, on l'évapore à sec, on chasse le reste du sulfure de carbone par la chaleur et on pèse le résidu. Le poids indique l'acide gras mis en liberté; pour avoir celui qui est contenu dans le savon à l'état d'anhydride (combiné à Na^2O ou K^2O), on multiplie ce poids par le coefficient correcteur 0,97.

On peut doser rapidement l'acide gras des savons oléiques en décomposant 50^{cc} de la solution par HCl à une douce chaleur, dans une fiole dont le col est long et gradué. On remplit la panse de cette fiole de manière que tout l'acide gras déposé se trouve contenu dans la partie graduée du col, on laisse refroidir, on lit

(1) *Chemical News*, t. xxxv, p. 2.

le volume occupé par l'acide gras liquide et on multiplie ce volume par la densité 0,9, pour en avoir le poids.

Eau. — On sèche 50cc de solution, d'abord au bain-marie, puis à l'étuve à 120°, dans une capsule tarée. La quantité d'eau est donnée par le poids de ce résidu sec retranché du poids du savon dissous dans 50cc.

Matières minérales et matières grasses non saponifiées. — On dissout le savon sec, de l'opération précédente, dans l'alcool fort, et on filtre sur un entonnoir chauffé; les matières minérales restent sur le filtre et peuvent être pesées. La solution alcoolique est évaporée, avec addition de temps à autre d'eau distillée; le savon reste dissous tandis que les graisses non saponifiées ou la résine se précipitent.

Revue des brevets français.

111600. — *Perfectionnement dans la purification et l'amélioration de la qualité du fer dans le procédé du puddlage.* — Haythorne, repr. par Barrault, 17, boulev. Saint-Martin, 21 février.

On augmente la malléabilité du fer puddlé en ajoutant au fer en fusion, dans le four à puddler, un mélange composé de

Peroxyde de manganèse.....	283	à 340	parties.
Oxyde stannique, de zinc ou de plomb.	283	340	—
Salpêtre, chaux vive ou sel de potasse, de soude ou d'ammoniaque.....	113	170	—
Argile calcinée.....	56		

Pour une charge de 204 kilogr. de fer, on ajoute 4 kilogr. 530 de ce mélange.

111606. — *Perfectionnement dans les alliages métalliques.* — Parsons, repr. par Brandon, 13, rue Gaillon, 21 février.

L'auteur ajoute aux alliages à base de cuivre, de zinc et d'étain une petite quantité de fonte miroitante, de ferromanganèse ou de tout autre carbone de fer manganésifère.

111608. — *Perfectionnements dans le traitement de la laine sous toutes ses formes, applicable à toutes les opérations dans lesquelles on fait agir chimiquement des liquides et des gaz, princi-*

palement en vue de la purifier. — RAULIN, 47, rue Gay-Lussac, 22 février et addition du 25 avril 1876.

Ces perfectionnements se rapportent à un brevet du 18 mars 1875, et ont trait aux appareil employés.

111609. — *Procédé et appareils destinés à vérifier la présence de l'alcool dans les liquides suspects et à en déterminer la quantité.* — Ch. Ern. SCHMITT, repr. par Armangaud jeune, 21 février 1876.

On distille le liquide suspect avec de la fécule, de la chaux éteinte et de l'oxychlorure de calcium. L'alcool est recueilli dans une éprouvette. On le caractérise par sa transformation en aldhéhyde à l'aide de l'acide chromique et on le dose en en mesurant la quantité et le titrant par l'alcoomètre.

111610. — *Alliage quaternaire dit aphtite (inaltérable) destiné à remplacer le doublé d'or.* — SCHMITTE (G. Achille), 3, rue du Dragon, 23 février.

C'est un alliage de 800 grammes de cuivre, 25 grammes de platine et 10 grammes d'acide tungstique réduit. Le produit de la fusion est coulé dans de l'eau contenant de la chaux éteinte et du carbonate de potasse. On le soumet ensuite à une seconde fusion, en y ajoutant 0gr,170 d'or.

111613. — *Moyen de fabrication du phosphate précipité.* — SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'ÉPURATION ET D'ASSAINISSEMENT DES VILLES, repr. par Desnos, 13, boulevard Saint-Martin, 21 février.

Le procédé est basé sur l'application de filtres-presses, à pression intermittente ou continue. Les liquides résultant de l'expression sont employées pour l'épuration des eaux-vannes et autres.

111628. — *Perfectionnements apportés à la concentration de l'acide sulfurique.* — FAURE et KESSLER, Clermont-Ferrand, 1er mars 1876.

Le perfectionnement consiste dans le mode de jonction (joint hydraulique) des métaux (plomb et platine) qui composent la chaudière ou cuvette de concentration.

Clichy.—Imprimerie PAUL DUPONT, rue du Bac-d'Asnières (893, 8-7).

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 20 JUILLET 1877.

Présidence de M. Grimaux.

M. Alexis LANDOLT, à Aarau (Suisse), est nommé membre non-résidant.

M. DEMELLE, pharmacien au Mans, présenté pour devenir membre non-résidant, est reçu séance tenante, selon l'usage, cette séance étant la dernière avant les vacances.

M. Willm donne lecture d'une lettre de M. DURRWELL relative à la note de M. Berthelot sur un vin antique, contenu dans un vase de verre scellé par fusion. M. Durrwell annonce avoir trouvé en 1871, à Ozouer-le-Voulgis (Seine-et-Marne), un vase de verre ayant la forme d'un matras à long col, à parois épaisses et portant un cachet en verre fondu portant l'initiale L surmontée d'une couronne de fleurs de lys; cet emblème ne permet pas d'attribuer une origine antique au vase. Le verre était riche en potasse, s'exfoliait et se rayait au couteau; la surface avait conservé l'éclat du verre.

M. Willm présente deux notes de M. MIQUEL, l'une, sur deux nouvelles sulfo-urées à radicaux d'acides; l'autre, sur la préparation du sulfocyanate de silicium.

M. MIQUEL offre à la Société un exemplaire de sa thèse pour le doctorat ès sciences, relative aux *Combinaisons nouvelles de l'acide sulfocyanique*.

M. BOUGAREL expose ses recherches sur un principe nouveau qu'il a rencontré dans les feuilles d'un certain nombre de végétaux, et qu'il nomme *acide phyllique*.

M. Magnier de la Source présente, au nom de M. Latour et au sien, un échantillon d'un produit jaune cristallisé retiré du

Tagetes patula. Ce produit possède les principales propriétés de la *quercétine* dont il se distingue néanmoins par certains caractères ainsi que par sa composition.

Les auteurs proposent de le désigner par le nom de *quercétagétine*, qui rappelle à la fois son origine et l'espèce chimique à laquelle il appartient.

L'analyse élémentaire de la quercétagétine conduit à la formule $C^{27}H^{22}O^{13}$.

Ce corps cristallise avec 4 molécules d'eau. La totalité de cette eau est chassée à 100°, mais la quercétagétine peut supporter sans altération sensible la température de 200°.

MM. Latour et Magnier de la Source ayant été amenés par ce travail à préparer de la *quercétine* du quercitrin parfaitement pure, afin de comparer ses propriétés à celles de la quercétagétine, ont reconnu que la formule $C^{27}H^{18}O^{12}$ proposée par Hlasiwetz pour la quercétine du quercitrin ne rend pas compte de la totalité de l'hydrogène que cette substance renferme.

Ils proposent de lui assigner la formule $C^{27}H^{20}O^{12}$, qui s'accorde à la fois avec leurs analyses et avec celles de Hlasiwetz lui-même.

M. Gautier, a extrait la catéchine de divers cachous et kinos, et a comparé les produits obtenus de diverses origines et par divers procédés de préparation. Il arrive à cette conclusion que, sous le nom de catéchine, on a confondu plusieurs produits analogues, de propriétés générales, mais différents par leur composition centésimale. Il a retiré d'un cachou du Bengale une substance répondant à la formule $C^{21}H^{18}O^{8}$; une substance de même composition se trouve dans l'extrait de bois d'acajou. D'autres cachous lui ont donné l'isologue inférieur $C^{20}H^{18}O^{8}$. Les catéchines qu'il a analysées contenaient en général 62,5 de carbone et au-dessus et 4,2 à 4,6 d'hydrogène, suivant leur origine, et ne sauraient être confondues avec celles que Zwenger, Kraut et Van Delben, Hlasiwetz et Malin, Schutzenberger, Lœwe, etc., ont obtenues, et qui ne donnaient que 61 à 62 % de carbone et 4,8 à 5,2 % d'hydrogène et répondent à d'autres formules.

La catéchine $C^{21}H^{18}O^{8}$ se dédouble en donnant, outre la phloroglucine et l'acide protocatéchique, de l'acide formique.

Il existe dans le vin une substance douée de toutes les propriétés des catéchines et, à côté d'elle, la matière colorante du vin de Roussillon ; celle-ci, qui a été extraite et analysée par M. Gau-

tier, répond à la formule $C^{21}H^{18}O^{10}$ qui en ferait une dioxycatéchine. Cette matière, traitée par la potasse fondante, se dédouble en acide protocatéchique, acide formique, et une substance neutre, soluble dans l'éther, colorant en bleu verdâtre les sels de fer, douce et astringente au goût, qui n'est pas de la phloroglucine, mais qui lui ressemble et peut constituer l'oxyphloroglucine. M. Gautier continue son étude.

A côté de cette principale matière colorante rouge du vin de Roussillon, qui par sa formule et ses propriétés principales se rattache aux catéchines, on peut extraire du vin un corps à la fois ferrugineux et amidé, véritable sel de protoxyde de fer, qui donne par les acides minéraux étendus l'acide correspondant, qui est rouge vineux. Le sel de fer qui existe dans le vin répond à la formule brute $C^{63}H^{58}FeAz^{10}O^{26}$ et paraît constitué par l'union de 3 molécules de la matière colorante principale dioxydée $C^{21}H^{18}O^{12}$ réunies par perte d'hydrogène (H^4 pour 3 molécules), 2H étant ensuite remplacés par Fe,et $10AzH^2$ prenant la place de 10(OH). L'auteur continue ces recherches.

M. Gautier présente en outre à la Société un échantillon de chlorophylle cristallisée et pure. C'est la première fois qu'on obtient cette substance sous cette forme.

MM. Friedel et Crafts, poussant plus loin qu'ils ne l'avaient fait jusqu'ici l'action du chlorure de méthyle sur la benzine ou sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium, ont obtenu un hydrocarbure cristallisé qui présente la composition de l'*hexaméthylbenzine* $C^6(CH^3)^6$, en même temps que d'autres produits moins riches en méthyle et une petite quantité d'hydrocarbure bouillant encore plus haut que l'hexaméthylbenzine. Ce dernier composé bout vers 250°, se sublime en lames cristallines à une température inférieure et fond vers 160°. Il est peu soluble dans l'alcool à froid et il cristallise par refroidissement dans ce véhicule en lamelles rhomboïdales qui, d'après leurs propriétés optiques, paraissent être orthorhombiques. Le produit bouillant vers 215°, liquide cristallisable dans la glace et fondant vers 13°, a une composition qui est identique avec celle de la *pentaméthylbenzine*. Ces produits seront soumis à l'oxydation pour vérifier la constitution qui leur a été attribuée et qui est extrêmement probable d'après leur mode de formation.

Publications reçues par la Société :

Columbic acid Minerals, par M. Lawrence Smith.

Sur les gisements de chaux phosphatée de l'Estramadure, par M. DELESSE.

Note sur la précipitation de quelques métaux au moyen du magnésium, par M. KUPFFERSCHLÆGER.

Le Vinicole, nos 13 à 15. — 1877.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur un produit nouveau (acide phyllique) contenu dans les feuilles d'un certain nombre de végétaux ; par M. Ch. BOUGAREL.

Fort peu de recherches ont été faites sur les principes gras ou résineux contenus en petite proportion dans les organes verts des végétaux. — En cherchant à extraire l'amygdaline d'un certain nombre de plantes de la famille des rosacées, et en particulier du laurier-cerise, j'ai rencontré et isolé un principe immédiat que des expériences plus étendues m'ont montré renfermé dans les feuilles d'un certain nombre d'autres végétaux.

En traitant des feuilles par l'alcool bouillant, on obtient une teinture alcoolique qui, par le refroidissement, laisse précipiter une petite quantité de cire végétale.

Si l'on chasse l'alcool par distillation et si l'on reprend l'extrait par l'éther, ce véhicule dissout la matière colorante et des principes désignés par les auteurs sous le nom de matières grasses ou résineuses. Traitée par le charbon animal, cette solution éthérée abandonne la matière colorante verte, mais retient d'une façon assez persistante une matière jaune unie à de la substance grasse.

Ayant distillé l'éther, j'ai eu comme résidu un produit formé de petits grains cristallisés amorphes, incolores, mais souillés par un liquide jaune huileux, dont je me suis débarrassé en partie par des lixiviations à l'eau bouillante.

Ces grains sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, les essences et les corps gras, complétement insolubles dans l'eau. Par plusieurs précipitations de la solution éthérée, je suis parvenu à les obtenir entièrement blancs

et purs. Ils forment alors une poudre très-fine, sans odeur et sans saveur, n'offrant au toucher aucune sensation spéciale. Ils sont plus lourds que l'eau, leur densité est environ 1,014. Vus au microscope, ils se présentent sous la forme de polyèdres à facettes sphériques. Ils réfractent assez fortement la lumière. Leur pouvoir rotatoire moléculaire pris dans la solution alcoolique est $\alpha i = +28°$. Ce corps, soumis à l'action de la chaleur, fond vers 170° en un liquide limpide qui, par refroidissement, se prend en une masse vitreuse; cette masse fait bientôt entendre un crépitement et se divise en une multitude d'écailles à cassure conchoïdale.

Si la fusion a été opérée sur une surface étendue et une couche mince, au lieu des écailles précédentes le produit donne naissance à de jolis cristaux, prismes aplatis terminés par des pointements dont l'angle est environ de 120°.

Si l'on pousse l'action de la chaleur au-dessus de 180° il se forme d'abondantes fumées blanches, à odeur balsamique agréable, se condensant sous la forme de gouttelettes huileuses. Au-dessus de 200° le liquide grimpe le long des parois du tube à expérience, brunit peu à peu et fournit des produits empyreumatiques.

La glycérine dissout une très-petite proportion de ce produit. Si l'on en chauffe une certaine quantité tenue en suspension dans ce véhicule, les grains se prennent en une masse pâteuse, et par refroidissement il se forme des cristaux semblables à ceux que produit la fusion.

Les acides étendus sont sans action sur ce corps; même à l'ébullition, l'acide chlorhydrique ne produit aucune modification.

Mis à froid en contact avec une solution alcaline de potasse ou de soude, ces grains ne s'y dissolvent pas tout d'abord, mais après quelques heures, on peut voir à leur place des aiguilles prismatiques à base carrée qui sont une combinaison du corps nouveau et de l'alcali.

Les aiguilles sont peu solubles dans l'eau froide, solubles dans une solution légèrement alcaline et chaude, insolubles dans une solution alcaline concentrée; solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, qui par évaporation laissent un dépôt cristallisé.

La solution aqueuse de ces cristaux, traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un dépôt blanc pulvérulent qui, après lavage et dessiccation, présente les propriétés du corps générateur. Cepen-

dant le pouvoir polarimétrique est différent. Avant la combinaison $\alpha_j = +28$; en sortant de la combinaison $\alpha_j = +53$, le pouvoir rotatoire du sel potassique pris à l'aide d'une solution alcoolique est : $\alpha_j = +56$.

La chaleur aide rapidement à la solution des grains amorphes dans la potasse, mais si l'on vient à concentrer la liqueur ou si l'on y ajoute un excès d'alcali, il y a immédiatement précipitation de la combinaison saline.

Me basant sur les faits énoncés plus haut, je prépare maintenant ce produit de la façon suivante :

La masse de grains jaunes, encore souillés de matière grasse, qui constitue le résidu de la distillation de la liqueur éthérée primitive, est additionnée de potasse étendue et le tout chauffé jusqu'à solution presque complète. Le liquide brun est filtré et concentré. Au bout de peu de temps, on aperçoit des gouttes huileuses qui viennent nager à la surface et se rassemblent en une couche goudronneuse. Par refroidissement, il se forme une croûte noirâtre assez consistante qui peut être enlevée tout d'une pièce de la capsule qui la renferme. Le liquide alcalin qui y reste est peu coloré ; une analyse m'a montré qu'il contient en solution de la substance grasse saponifiée.

La croûte brunâtre est additionnée d'eau distillée, où elle se divise facilement, le liquide est porté à l'ébullition, et on ajoute goutte à goutte une solution alcaline jusqu'à ce que le précipité formé par l'arrivée de chaque goutte ne puisse plus se redissoudre. On abandonne alors au refroidissement, et au bout de quelques minutes, le liquide se prend en une masse cristalline, formée par les aiguilles indiquées plus haut, transparentes et nettes, mais emprisonnant un liquide brun foncé ; il suffit alors de les recueillir dans un appareil à déplacement ; l'eau-mère s'écoule, et après un ou deux lavages à l'eau distillée froide, le produit est presque complétement pur, une seconde cristallisation permet de l'obtenir à l'état de pureté absolue. La solution de ces cristaux, traitée par un acide étendu, fournit l'acide résineux.

J'ai retiré ce principe immédiat des feuilles de cognassier, de pommier, de pêcher, d'amandier, de sycomore, de lilas, de jaborandi ; j'espère le rencontrer dans un grand nombre de feuilles de la série végétale.

L'analyse du sel potassique donnerait pour l'équivalent de cet acide 624. L'analyse élémentaire donne, pour 100 :

Carbone.....	= 69,08
Hydrogène.....	= 10,36
Oxygène.....	= 20,55

La formule que je serais, par là, tenté de lui assigner est $C^{72}H^{64}O^{16}$, mais je ne la présente que sous toutes réserves, de nouvelles recherches me semblant nécessaires.

J'ai obtenu un sel sodique cristallisant facilement.

Le sel ammoniacal se prépare en faisant agir de l'ammoniaque sur une solution éthérée de l'acide et abandonnant à l'évaporation; il se forme ainsi des touffes de très-fines et très-longues aiguilles.

J'ai préparé quelques autres sels. Je les signalerai dans une communication ultérieure.

Les propriétés de ce corps et son existence dans les organes verts d'un certain nombre de végétaux m'ont engagé à lui assigner le nom d'*acide phyllique*.

Société chimique russe. — Séance du 7/19 avril 1877. — Correspondance russe; par **Mlle LERMONTOFF.**

M. I. Setschenoff entretient la Société des résultats de ses recherches sur l'absorption comparée de CO^2 par les parties constituantes du sang de différents animaux. — Sous le rapport de cette absorption on pourrait regarder le sérum du sang comme une simple solution diluée d'un mélange des CO^3Na^2 et de PO^4Na^2H. Cependant le fait suivant ne s'accorde pas avec cette supposition : l'absorption est en dépendance directe avec la température et la pression.

Une série d'expériences ont été entreprises dans le but d'éclaircir cette particularité. Les résultats obtenus, joints à la propriété des matières albumineuses (constatée par M. Sertoli en 1868) de décomposer le carbonate de sodium sous une faible pression, mènent à la conclusion que les alcalis du sérum du sang s'y trouvent sous la forme d'albuminates, et que la substance albuminoïde de ces composés est probablement la paraglobuline. Pour les globules rouges du sang, l'auteur est arrivé aux conclusions suivantes :

1) Que leur coefficient d'absorption pour CO^2 est beaucoup plus considérable que celui de l'eau.

2) Que dans les globules rouges, l'absorption de CO^2 dépend beaucoup plus de la température et de la pression que dans le sérum.

3) Que les changements de pression et de température agissent en sens contraire sur les quantités dissoutes, ou absorbées chimiquement. Ainsi à la température de 37 à 37°, 5, la pression variant de 5,00 à 600^{mm}, l'absorption de CO^2 suit exactement la loi de Dalton. L'auteur présume que c'est l'hémoglobine qui joue le rôle principal dans l'absorption de CO^2 par les globules rouges du sang.

L'acide carbonique absorbé par le sang se trouve donc réparti dans le sérum aussi bien que dans les globules rouges, en partie dissous, en partie absorbé chimiquement.

La saturation du sang par l'acide carbonique dans les vaisseaux capillaires est analogue a l'absorption de CO^2 à la température de 37°-35°,5 et sous une pression de 50^{mm}.

Dans ces conditions, $^1/_6$ de l'acide carbonique absorbé par le sang se trouve dans les globules rouges, et, comme cette quantité est parfaitement suffisante pour renouveler la quantité d'acide carbonique dégagée par les poumons, il suit que la masse principale d'acide carbonique qui se dégage par la respiration provient des globules rouges du sang.

Ce résultat explique d'un seul coup deux faits physiologiques ayant une grande importance dans les phénomènes de la respiration : le dégagement plus facile de l'acide carbonique dans une atmosphère sans action sur l'hémoglobine, puis l'affaiblissement de l'affinité chimique entre l'oxygène et l'hémoglobine dans les vaisseaux capillaires.

M. Boutlerow fait connaître, au nom de M. Markownikoff, que ce dernier a obtenu, par l'action du chlorure d'acétyle sur le sel d'argent de l'acide pyrotartrique normal, l'anhydride de cet acide, ayant dans ses propriétés beaucoup d'analogie avec l'anhydride de l'acide succinique.

M. Boutlerow annonce un travail de M. Gustavson sur une nouvelle méthode de bromuration des hydrocarbures aromatiques en présence du bromure d'aluminium.

Si l'on ajoute l'hydrocarbure aromatique par petites portions à un excès du brome sec, contenant en dissolution une petite quantité de bromure d'aluminium, tout l'hydrogène du noyau aromatique peut être remplacé par le brome, à l'exclusion de

l'hydrogène des radicaux gras. La réaction est très-énergique et doit être menée à la température de 0°.

La *bromuration de la benzine en présence du bromure d'aluminium* a été menée de la manière suivante : 20 grammes de brome sec ont été refroidis à 0° dans une éprouvette; on ajoute ensuite 4 à 5 milligrammes d'aluminium, ou bien une quantité correspondante de bromure d'aluminium. Après que l'aluminium s'est dissous dans le brome, on ajoute goutte à goutte 60 ou 70 % de la quantité de benzine qu'exige l'équation suivante :

$$C^6H^6+6Br^2=C^6Br^6+6BrH.$$

Il se dégage une grande quantité d'acide bromhydrique, et le produit de la réaction est une masse épaisse difficilement fusible, qui, après avoir été lavée à plusieurs reprises, d'abord avec de l'eau et ensuite avec de l'alcool, puis cristallisée dans le toluène bouillant, se présente sous la forme d'aiguilles présentant la formule C^6Br^6. Cette même substance a été obtenue il y a quelques mois par M. Gessner (*Bulletin*, t. XXVIII, p. 116), en chauffant la benzine dans des tubes scellés avec un mélange de brome et d'iode, à une température de 350°-400° pendant 150 heures. Ce fait est assez saillant pour montrer l'avantage de cette nouvelle méthode de bromuration, comparée à celles employées jusqu'à présent.

La benzine hexabromée est fusible à 315°; elle est presque insoluble dans l'alcool bouillant, mais se dissout, quoique difficilement, dans la benzine, le toluène et le chloroforme.

La bromuration du toluène et du mésitylène a été conduite comme celle de la benzine.

La réaction est également très-énergique, mais la totalité de l'hydrogène contenue dans ces hydrocarbures ne peut être remplacée par le brome. En employant le brome dans les rapports de C^7H^8 à $8Br^2$ et de C^9H^{12} à $12Br^2$, une partie du brome échappe à la réaction : ce n'est que l'hydrogène du noyau benzique qui peut, dans ces circonstances, être remplacé par le brome.

Les produits de la réaction sont : pour le toluène une substance de la formule $C^6Br^5H^3$, et pour le mésitylène, son dérivé tribromé, fusible à 223°; selon M. Fillig, le mésitylène tribromé fond à 224°. La bromuration de la naphtaline, en présence du bromure d'aluminium, a lieu avec une énergie extrême. Les substances entrant en réaction étant prises dans le rapport $C^{10}H^8$ à $8Br^2$, il se forme de

la naphtaline octobromée, dont les propriétés n'ont pas encore été précisées.

L'auteur se propose d'étudier l'influence des autres combinaisons haloïdes de l'aluminium sur l'introduction des halogènes dans les substances organiques en général, en cherchant en outre à éclaircir la cause de cette influence.

M. Beilstein fait connaître les expériences de M. Stempnewsky, d'après lesquelles l'action du bromure d'éthylène sur une solution de potasse produit, outre le glycol, l'éthylène monobromé. La potasse caustique aqueuse transforme le bromure d'éthylène en éthylène monobromé; la réaction est très-nette. Le bromure d'éthylène, étant traité à chaud par une solution de soude, donne lieu à la formation du glycol.

M. Chischkoff communique quelques-unes de ses recherches sur la composition du lait et la fabrication du beurre. Les résultats seront l'objet d'une communication détaillée.

M. W. Louguinine fait connaître les résulats de ses recherches thermo-chimiques sur les différents dérivés de l'aniline. Les quantités de chaleur dégagées dans la formation des chlorhydrates sont consignées dans le tableau suivant :

a) La base, l'acide, ainsi que les sels formés, se trouvent en dissolution :

Chlorhydrate d'aniline.	+7,436
— d'orthochloraniline .	+6,274
— de métachloraniline .	+6,606
— de parachloraniline .	+7,198
— de paranitraniline . .	+1,811
— de paratoluidine . . .	+7,908

b) La base n'est point dissoute, tandis que l'acide et les sels formés se trouvent en dissolution.

Chlorhydrate d'aniline	+7,342
— d'orthochloraniline. .	+5,404
— de métachloraniline .	+6,028
— de trichloraniline. . .	+2,808
— de paratoluidine . . .	+4,730

L'auteur a de plus étudié la quantité de chaleur dégagée par la dissolution de ces chlorhydrates dans l'eau.

Ces recherches ont conduit aux résultats suivants :

L'aniline aussi bien que la paratoluidine peuvent être considérées comme étant d'une basicité à peu près égale, car elles fournissent la même quantité de chaleur par la formation de leurs chlorhydrates. Les anilines monochlorées isomériques fournissent des quantités de chaleur moindres; ces quantités varient pour les différents isomères. Il est probable que ce remplacement, dans l'aniline, d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore, exerce moins d'influence sur la quantité de chaleur dégagée par la formation des chlorhydrates que dans le cas du remplacement de l'hydrogène par le groupe AzO^2. Cette dernière supposition doit encore être constatée par l'étude des autres isomères.

M. Mendeleef remarque que si l'on prend en considération les faits connus jusqu'à présent sur les gaz et les vapeurs, la force vive d'une molécule $d\ h\ \frac{mr^2}{2}$ est une grandeur constante, indépendante de la composition chimique, du poids moléculaire et de la pression, et variant seulement avec la température. Beaucoup de phénomènes physico-chimiques, et surtout thermochimiques, sont probablement en relation avec cette formule générale; comme, par exemple, le fait que la chaleur latente de vaporisation rapportée aux poids maléculaires est à peu près constante.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Faits pour servir à l'histoire de l'action dite catalytique du platine; par M. E. von MEYER (1).

On connaît les différentes théories qu'on a proposées pour expliquer l'action singulière du platine sur des mélanges d'oxygène et des divers gaz combustibles. L'une de ces théories, celle imaginée par de la Rive, admet que le platine se recouvre superficiellement d'une couche d'oxyde qui est réduit, dans une seconde

(1) *Journal für praktische Chemie* (2). t. XIV, p. 124.

phase de la réaction, par le gaz combustible régénérant ainsi du platine susceptible de s'oxyder de nouveau. Par ce cycle d'actions successives, on parvient à expliquer l'action pour ainsi dire illimitée de petites quantités de platine. Quoique cette théorie présente *à priori* peu de probabilité, à cause de la faible tendance du platine à fixer l'oxygène, l'auteur a néanmoins cherché à la confirmer ou à l'infirmer par des expériences. Il a étudié l'action des oxydes de platine : oxyde platineux, oxyde platinique et hydrate platinique, sur des mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone, en empêchant, toutefois, une réaction trop énergique, et il a trouvé que ces deux gaz s'oxydent simultanément aux dépens de l'oxygène des oxydes platiniques; le rapport des volumes des deux gaz qui sont brûlés varie avec la composition du mélange initial; mais, dans tous les cas, la proportion volumétrique de l'hydrogène brûlé égale ou dépasse souvent de beaucoup celle de l'oxyde de carbone.

On se rappelle que, d'après les expériences de l'auteur, le platine agissant catalytiquement sur des mélanges ternaires d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'oxygène, produit un effet tout contraire, puisque l'oxyde de carbone est oxydé de préférence (t. XXVII, p. 54).

L'auteur conclut donc que la théorie proposée par de la Rive ne saurait être admise.

Influence de la pression sur les phénomènes de combustion; par M. V. WARTHA (1).

L'auteur a fait brûler des bougies stéariques dans l'air à la pression ordinaire et à une pression de 1,95 atmosphères dans une grande caisse en fer, et il a déterminé, dans les deux cas, la quantité des matières brûlées par heure. A la pression ordinaire, les bougies brûlaient avec la flamme bien connue, haute de 4,5 à 6 centimètres en consommant de 9,34 à $10^{gr},70$ d'acide stéarique par heure. A la pression de $1^{atm},95$, au contraire, elles brûlaient avec une flamme très-fuligineuse, rouge jaunâtre, et longue de 9 à 12 centimètres, tout en consommant une quantité moindre de substance combustible; cette quantité a varié d'une bougie à l'autre de 7,99 à $9^{gr},11$ par heure, et elle était inférieure en

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XIV, p. 84.

moyenne de 1gr,24 à la consommation sous la pression ordinaire.

L'auteur décrit ensuite un dispositif qui permet de faire brûler une bougie sous une pression assez faible, 9 centimètres de mercure par exemple. Dans ce cas, la flamme s'agrandit beaucoup, perd son éclat et prend une couleur bleu verdâtre; on peut y distinguer trois parties : une partie centrale d'un bleu verdâtre complétement détaché de la mèche et ayant la forme d'un bonnet; cette partie centrale est enveloppée d'un manteau violet, et celui-ci d'un second manteau d'un violet pâle à peine visible. De temps en temps, il se produit à l'intérieur de la flamme de petites explosions qui envoient une fine pluie de feu dans toutes les directions.

L'auteur n'a pu réussir ces expériences qu'en raréfiant l'air avec une machine pneumatique de Ritchie (*Dinglers polyt. Journ.*, t. CXC, p. 82); ni la machine ordinaire, ni les trompes ne peuvent être employées à cet effet.

Sur la préparation des métaux terreux ; par M. E. FREY (1).

L'auteur a préparé dans l'usine de M. Schuchart, à Gœrlitz, du calcium, du strontium, du lithium et du cérium par la méthode électrolytique de M. Bunsen (électrolyse des chlorures fondus), en employant seulement un courant plus faible. Il a obtenu des globules métalliques de ces divers métaux pesant de 1gr,5 jusqu'à 4 grammes. Ces métaux, conservés dans la benzine rectifiée sur le sodium, ont été exposés à Philadelphie.

Le *calcium* ne présente pas, comme on l'a indiqué, la couleur du laiton, mais ressemble à l'aluminium. Il est cassant et manque complétement de malléabilité.

Le *strontium* est d'un jaune de laiton, très-malléable et s'oxyde plus vite à l'air que le calcium.

Le *baryum* n'a pas pu être obtenu sous forme compacte, ce qui tient sans doute à l'élévation de son point de fusion qui paraît être supérieur à celui de la fonte. Mais on a pu l'obtenir en le transformant en amalgame, en masses de plus de 100 grammes, non pas fondues, mais frittées. L'amalgame était

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIII, p. 367.

chauffé dans une cornue en fer forgé, traversée par un courant d'hydrogène sec.

Le *lithium* a été obtenu en globules de près de 2 grammes par sa fusion dans des nacelles de fer.

Le *cérium* obtenu par l'électrolyse sèche du chlorure fondu présente tous les caractères indiqués par M. Wœhler.

Action de la flamme de l'alcool sur le palladium; par M. F. WŒHLER (1).

L'auteur a montré en 1824 que le palladium, sous la forme d'éponge ou de lame, se gonfle considérablement et se recouvre d'un amas mamelonné de charbon lorsqu'on l'introduit dans la flamme de l'alcool. Il avait attribué ce phénomène à l'affinité du palladium pour le charbon. Mais l'expérience directe a démontré que cette affinité est nulle et que le phénomène est dû à la décomposition qu'éprouvent les gaz hydrocarbonés sous l'influence du palladium, action qui paraît être continue et qui s'expliquerait par l'absorption de l'hydrogène par le palladium et par son abandon subséquent.

Chauffé au rouge dans un courant de gaz éthylène, le palladium se recouvre de charbon et de l'hydrogène (ou du gaz des marais ?) est mis en liberté. Le palladium perd tout son éclat et devient cassant.

L'auteur décrit, en terminant, un petit appareil destiné à faire voir l'absorption de l'hydrogène par le palladium. Ce métal est placé dans un tube en U qu'on chauffe dans un bain de sel, pendant qu'il est traversé par un courant d'hydrogène sec et pur. Le tube en U est alors mis en communication avec une cloche graduée, remplie d'eau, à l'aide d'un long tube capillaire plongeant jusqu'au haut de cette cloche. On chauffe à l'aide d'une lampe le palladium hydrogéné et l'on mesure l'hydrogène dégagé.

Sur le sulfate de calcium; par M. J.-B. HANNAY (2).

L'auteur fait connaître quelques sels doubles et triples déposés dans des tuyaux de conduite dans lesquels avait circulé une

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIV, p. 128.
(2) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 256.

solution contenant à la fois du sulfate de calcium, du sulfate de potassium, de sodium, de magnésium et du chromate de potassium, à des températures variant de 40 à 80°. Une de ces incrustations renfermait principalement le sel double $(SO^4)^2CaK^2+H^2O$; celui-ci était mélangé de $SO^4Ca.CrO^4K^2+H^2O$ et de $SO^4Ca.2CrO^4K^2$. Ces derniers sels présentent l'apparence de l'iodure de plomb; ils sont décomposés par l'eau, qui dissout le chromate et laisse le sulfate calcique. Dans un autre tuyau, l'incrustation était formée de sulfate sodico-calcique $(SO^4)^2CaNa^2$ mélangé du sel triple $(SO^4)^2CaNa^2+CrO^4K^2+H^2O$.

Le sulfate calcique qui se dépose de sa solution à la température de 100°, sous la pression normale, a pour composition SO^4Ca+2H^2O; déposé à 100° sous une pression de 7 atmosphères environ (90 livres par pouce carré), il renferme $2SO^4Ca+H^2O$.

Le sel à $2H^2O$ commence à perdre son eau à 118°; à 150°, la perte indique pour le résidu la composition $2SO^4Ca+H^2O$; la déshydratation complète a lieu à 190°. Lorsqu'après avoir chauffé le sel ordinaire à 118°, on le maintient longtemps à 100°, il paraît donner un hydrate $2SO^4Ca+3H^2O$.

Action du sulfate de calcium sur les sulfates alcalins; par M. A. DITTE (1).

Sulfate de calcium et de potassium. — Lorsqu'on recouvre une couche de gypse (hydraté ou calciné) d'une solution saturée froide de sulfate potassique, le tout se prend par l'agitation en une masse solide. Il se produit des paillettes nacrées, formées de fines aiguilles radiées. Le mélange ne fait pas prise si la solution de sulfate potassique est en trop grand excès, mais la réaction est la même. Les cristaux formés ont pour composition $2SO^4Ca.SO^4K^2+3H^2O$. L'eau froide décompose ce sel double.

Si l'on fait bouillir le mélange des sulfates, après addition d'acide sulfurique, il se dépose une poudre blanche qui, après 24 heures, se transforme en cristaux très-nets, renfermant $SO^4Ca.SO^4K^2+H^2O$; ce sont des prismes transparents, aplatis, terminés par un biseau ou par une base perpendiculaire aux arêtes latérales.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 260.

Sulfate de calcium et de rubidium $2SO^4Ca.SO^4Rb^2+3H^2O$. — Il s'obtient comme le sel potassique et forme des aiguilles étoilées transparentes, fusibles au rouge et décomposables par l'eau.

Sulfate de calcium et d'ammonium $SO^4Ca.SO^4(AzH^4)^2+H^2O$. — Ce sel ne se produit que lentement et cristallise en aiguilles brillantes à quatre pans.

Les sulfates de sodium, de lithium, de magnésium et de thallium ne se combinent pas au sulfate de calcium dans les mêmes conditions, même après plusieurs mois de contact.

Action de COS **sur l'ammoniaque aqueuse; par M. E. SCHMIDT** (1).

L'oxysulfure de carbone produit, ainsi que l'a montré M. Berthelot, par son action sur l'ammoniaque alcoolique de l'oxysulfocarbonate d'ammonium qui, traité par le carbonate de plomb, se transforme en urée.

L'auteur, cherchant à utiliser cette réaction pour la préparation de l'urée a étudié l'action de COS sur l'ammoniaque aqueuse.

L'oxysulfure de carbone, préparé par la méthode de M. Than, est absorbé par une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque.

La solution colorée en jaune et encore très-ammoniacale, étant abandonnée à l'évaporation, perd du sulfure et du carbonate d'ammonium et laisse un résidu d'urée.

Si l'on pousse la saturation plus loin, en refroidissant l'ammoniaque à 0°, la solution ne renferme ni carbonate, ni sulfure ammonique, si ce n'est après un repos prolongé ou sous l'influence de la chaleur. Il s'est donc formé de l'oxysulfocarbonate d'ammonium $CO<^{AzH^2}_{AzH^4S}$ par l'union de COS et de $2AzH^3$. Cet oxysulfocarbonate se décompose ensuite, d'une part en urée, $CO(AzH^2)^2$, et H^2S; d'autre part, par fixation d'eau, en CO^2, AzH^3 et H^2S. Cette dernière réaction est très-secondaire lorsqu'on traite la solution saturée de COS à 0° immédiatement par l'hydrate ou le carbonate de plomb, sans faire intervenir la chaleur. On obtient alors des quantités notables d'urée par l'évaporation de la liqueur filtrée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 191.

Sur le poids atomique et la chaleur spécifique du glucinium; par M. EMERSON-REYNOLDS (1).

Le glucinium, obtenu en réduisant le chlorure de glucinium par le sodium, fut réuni en une masse métallique par la fusion sous une couche de sel marin, dans un creuset de chaux. Sa chaleur spécifique a été déterminée dans un appareil fondé sur le même principe que le calorimètre à glace de Bunsen. La chaleur atomique trouvée a été égale à 5,91 (celle de l'argent, à 6,157). Elle correspond au poids atomique 9,2, ce qui donne pour la chaleur spécifique le nombre 0,642. Le poids atomique 9,2 est celui qui correspond à la formule $GlCl^2$ pour le chlorure de glucinium.

Sur quelques composés du bismuth; par M. Patt. MUIR (2).

Aux chromates de bismuth que l'auteur a fait connaître antérieurement, il en ajoute deux autres :

Le premier, $5Bi^2O^3,7Cr^2O^3$, a été obtenu en traitant les autres chromates de bismuth par l'acide azotique concentré, chassant l'excès de cet acide par la chaleur, lavant à l'eau et séchant. C'est une poudre d'un orange clair, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux.

Le second, $5Bi^2O^3,11CrO^3+6H^2O$, a été obtenu en cherchant à préparer le sel $Bi^2O^3,2CrO^3$, décrit précédemment, c'est-à-dire en faisant bouillir le précipité formé par le chromate de potassium dans une solution d'azotate neutre de bismuth, après addition de quelques gouttes d'acide azotique. C'est une poudre cristalline dense, rouge brique.

Action du chlore sur l'oxyde de bismuth. — Le chlore sec, en agissant sur l'oxyde de bismuth sec, à chaud, donne un sublimé cristallin de trichlorure de bismuth.

Action du brome sur Bi^2O^3. — Cette action, conduite comme celle du chlore, donne naissance à un *oxybromure*

$$Bi^{11}Br^7O^{13} = 7BiOBr.2Bi^2O^3$$

(1) *Philosophical Magazine* (5), t. III, p. 38.
(2) *Journal of the chemical Society*, 1877, p. 24.

qui constitue une poudre amorphe, de couleur jaune brunâtre, inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides.

Action de l'ammoniaque sur les oxybromures et sur l'oxyde de bismuth. — Lorsqu'on chauffe l'oxybromure $Bi^8Br^6O^{15}$ dans un courant de gaz ammoniac sec, il se sublime une poudre vert grisâtre et il reste un globule de bismuth métallique. L'oxychlorure BiOBr se comporte de même. L'oxyde de bismuth est également réduit à l'état métallique.

Ces expériences avaient été entreprises dans le but d'obtenir un azoture de bismuth ; quoique l'auteur ait varié les conditions de température, la production d'un azoture n'a jamais pu être constatée.

Le sublimé gris verdâtre fourni par l'oxybromure de bismuth a sensiblement pour composition $2BiBr^3,5AzH^3$. Ce produit est inaltérable à l'air et par l'eau. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et la solution, évaporée sur l'acide sulfurique, abandonne de grandes tables d'un jaune très-pâle, renfermant

$$2BiBr^3,5AzH^4Cl.H^2O.$$

L'eau décompose ce sel. M. Delérain a décrit le sel correspondant $2BiCl^3,5AzH^4Cl$.

Hydrate hypobismuthique $Bi^2O^4.H^2O$. — L'auteur a obtenu précédemment l'hydrate bismuthique $Bi^2O^5.H^2O$ par l'action du chlore sur l'oxyde de bismuth en suspension dans la potasse concentrée et bouillante. Si l'on emploie de la potasse moins concentrée et si l'on arrête l'action du chlore lorsque le précipité a pris une couleur chocolat, on obtient un produit qui, après lavage à l'eau et ébullition de quelques minutes avec l'acide azotique, forme une poudre d'un jaune brun ayant pour composition $Bi^2O^4.H^2O$. Cet hydrate perd son eau à 130° et se convertit à 250° en oxyde Bi^2O^3. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement de chlore.

Sur les oxydes de potassium; par M. S. LUPTON (1).

En chauffant le potassium métallique à des températures peu élevées, dans un courant d'air sec ou, dans certains cas, dans un courant de protoxyde d'azote, l'auteur a observé la formation suc-

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 202.

cessive des oxydes K^8O^5,K^6O^4 et K^4O^5. Dans aucun cas, il n'a observé la formation d'un oxyde K^4O.

Sur le phosphocyanogène et l'arséniocyanogène ; par M. W.-R. HODGKINSON (1).

Le chloroforme étant transformé en formonitrile ou acide cyanhydrique par l'action de l'ammoniaque, on pouvait espérer arriver aux composés correspondants, phosphoré ou arsenié, en remplaçant l'ammoniaque par l'hydrogène phosphoré ou par l'hydrogène arsenié. Des expériences réitérées, avec le chloroforme ou l'iodoforme, ont toujours conduit à des résultats peu satisfaisants.

L'action de l'hydrogène arsenié sur une solution d'iodoforme, dans l'alcool absolu ou dans l'éther, y occasionne un précipité brun rouge, amorphe insoluble dans tous les véhicules et qui renferme du carbone, de l'iode, de l'arsenic et de l'hydrogène.

Sur un composé de chrome et d'arsenic ; par M. R.-H.-C. NEVILE (2).

Lorsqu'on verse une solution concentrée et chaude d'acide chromique dans une solution saturée et chaude d'acide arsénieux, le mélange se colore en vert et reste d'abord limpide. Mais si l'on chauffe vers 100°, il paraît opaque par réflexion, tout en restant transparent ; finalement il se précipite une poudre vert foncé, qui présente la composition $CrAsO^3$ (soit $As^2O^3Cr^2O^3$).

Sur le tri-iodure de potassium ; par M. G.-S. JOHNSON (3).

On a obtenu ce composé en saturant d'iode une solution alcoolique concentrée d'iodure de potassium pur et évaporant sur l'acide sulfurique. Il se sépare d'abord des cristaux cubiques d'iodure de potassium, colorés par l'iode, puis des prismes brillants, res-

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 203.
(2) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 220.
(3) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 222 et *Journal of the chemical Society*, 1877, p. 249.

semblant à l'iode, et qui constituent le triiodure KI^3. Cette combinaison est très-déliquescente ; l'eau la décompose en iodure de potassium et iode libre. On peut la faire recristalliser dans l'alcool. La densité des cristaux de triiodure de potassium est égale à 3,498, ce qui donne pour le volume moléculaire le nombre 120,2, qui indique que le potassium est uni avec les 3 atomes d'iode sans condensation, le nombre théorique est 122,2.

Combinaison cristallisée de chlorure de sodium et d'eau; par M. E. BEVAN (1).

Une solution chaude de chlorure de sodium dans l'acide chlorhydrique laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux renfermant 5,48 $^0/_0$ d'eau, avec des traces seulement d'acide chlorhydrique. Ces cristaux perdent leur eau au bout d'un certain temps et se convertissent en chlorure de sodium ordinaire.

Sur la capacité de saturation de l'acide manganeux; par M. Al. GORGEU (2).

L'auteur a reconnu en 1862 (3) que le peroxyde de manganèse hydraté décompose les carbonates alcalins, en solutions étendues, pour former des sels renfermant jusqu'à $^4/_5$ d'équivalent de base. M. Weldon paraissant avoir obtenu un manganate à équivalents égaux, l'auteur a repris l'étude de ces sels.

Une solution de manganate de potassium est décomposée par l'acide carbonique ; il se forme du permanganate qui reste dissous et il se précipite un corps jaune qui, lavé à l'eau pure, a présenté la composition $5MnO^2.K^2O$. Lavé avec de l'eau renfermant $^3/_{1000}$ ou $^{10}/_{1000}$ de potasse, il offre la composition $4MnO^2.K^2O$ et $3MnO^2K^2O$. Il s'ensuit que les manganites alcalins sont décomposables par l'eau. Il en est de même des manganites alcalino-terreux.

Lorsqu'on agite dans un grand flacon une solution d'un sel manganeux pur avec une quantité de potasse pure insuffisante

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 17.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 177.
(3) *Répertoire de chimie pure*, t. IV, p. 415.

pour le précipiter entièrement, le précipité s'oxyde peu à peu, et après quinze jours, il a pris une couleur amadou qui ne se modifie plus. Sa composition est alors représentée par la formule $Mn^3O^4 = MnO^2.2MnO$. Séché dans le vide, il retient 2,5 % d'eau. Cette composition reste la même si, dans l'expérience précédente, la potasse est en excès ou si on la remplace par l'ammoniaque. Dans ce dernier cas, le précipité prend une couleur chocolat clair et une apparence cristalline. Le précipité ne retient pas d'alcool. Traité par l'acide nitrique, il se dédouble en peroxyde de manganèse insoluble et protoxyde qui se dissout.

De ces faits, l'auteur conclut que l'acide manganeux est bibasique (tétrabasique si l'on fait usage des poids atomiques au lieu des équivalents).

Sur la formation des eaux sulfureuses naturelles; par M. E. PLANCHUD (1).

Des expériences entreprises par l'auteur sur la réduction des eaux sulfatées, il résulte que les matières organiques ne déterminent leur réduction que sous l'influence de leur développement vital. Des solutions de sulfate de chaux furent mises en contact avec du lignite d'une part, avec des filaments de sulfuraire d'autre part. Dans ce dernier cas, l'expérience eut lieu dans des ballons scellés, après ébullition du liquide. Seules les solutions contenant des sulfuraires non bouillies présentaient après un temps plus ou moins long une odeur sulfurée. La réduction ne s'était donc effectuée que sous l'influence d'une espèce de fermentation, le développement des filaments de sulfuraires.

Recherches sur les combinaisons ammonio-cobaltiques; par M. G. VORTMANN (2).

Pour préparer ces combinaisons, l'auteur verse une solution de chlorure de cobalt dans une solution bouillante de carbonate de sodium, fait bouillir le précipité avec de la soude, puis le lave par décantation avec de l'eau bouillante. La précipité, lavé et égoutté est introduit dans une solution chaude de carbonate

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 234.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 154.

ammonique. La solution rouge cramoisi, renfermant du carbonate ammoniaco-cobalteux, est additionnée d'ammoniaque et abandonnée pendant deux jours à l'oxydation à l'air. La solution, filtrée si c'est nécessaire, étant évaporée au bain-marie, perd l'excès d'ammoniaque et de carbonate ammonique et laisse déposer une poudre violette, mélangée de sesquioxyde de cobalt. Le liquide rouge cerise décanté de ce premier dépôt est ensuite versé peu à peu dans 2 à 3 fois son volume de HCl concentré et maintenu froid. On obtient ainsi une solution bleue et un précipité qu'on décante et qu'on lave à l'acide chlorhydrique et, finalement, à l'alcool pour le dessécher ensuite à l'air, puis sur l'acide sulfurique.

Ce sel, soluble dans l'eau et précipitable par HCl concentré, paraît être un nouveau sel roséocobaltique, il est d'un rouge beaucoup plus foncé que le chlorure roséocobaltique ordinaire $10AzH^3.Co^2Cl^6.2H^2O$. Porté à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, il se dissout en donnant une solution d'une bleu violet foncé, qui laisse déposer, par le refroidissement, un précipité cristallin violet; la solution, encore très-colorée, laisse déposer le sel dissous par l'évaporation au bain-marie.

Le sel ainsi obtenu est violet, tandis que le sel purpuréocobaltique, obtenu à l'aide du chlorure roséo-cobaltique ordinaire, est une poudre d'un rouge violet clair ou en cristaux d'un rouge rubis. Le nouveau sel est en outre beaucoup plus soluble dans l'eau.

Chauffé dans un creuset de porcelaine, le chlorure purpuréocobaltique se colore en violet rouge foncé (210°), puis, au moment de la fusion, en bleu foncé. Le nouveau sel purpuréocobaltique devient déjà d'un bleu violet foncé par une faible élévation de température (165°); il passe ensuite au bleu foncé (190°) et finalement au gris bleu (200°), il ne fond pas à 210°. Les deux sels paraissent être isomériques.

Sur le fluorure de magnésium; par M. A. COSSA (1).

Le fluorure de magnésium $MgFl^2$, obtenu par voie humide, est une poudre amorphe blanche. Fondu avec du chlorure de sodium et de potassium, il se sépare en lamelles cristallines brillantes.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 294. — Corresp. italienne.

Il fond à la température de fusion de la fonte et se prend par le refroidissement en cristaux volumineux, ayant la forme cristalline de la sellaïte; densité = 2,856.

Le fluorure de magnésium est insoluble dans les acides, sauf dans l'acide sulfurique concentré. Il forme des combinaisons cristallisées avec les sulfates alcalins.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le sulfocyanate de mélamine; par M. Ad. CLAUS (1).

Parmi les produits qui résultent de l'action de la chaleur sur le sulfocyanate d'ammonium, se trouve le *sulfocyanate de mélamine*, qui prend surtout naissance lorsqu'on maintient le sulfocyanate d'ammonium à 250° jusqu'à ce qu'il se solidifie. Les cavités qui remplissent le produit boursouflé sont tapissées de petits prismes sublimés blancs. On les sépare facilement du mélam par un lavage à l'eau bouillante. Ce produit cristallisé se dissout, puis se dépose par le refroidissement en cristaux prismatiques jaunes, solubles dans l'alcool et sublimables. C'est le sulfocyanate de mélamine $C^3H^6Az^6$. CAzSH. La potasse alcoolique dédouble ce sel en mélamine et sulfocyanate de potassium.

Sur les corps organiques phosphorescents; par M. Br. RADZISZEWKI (2).

L'auteur a montré que la lophine en solution dans l'alcool potassique luit dans l'obscurité et que cette phosphorescence est due à une oxydation lente. Les composés suivants, qui représentent tous des aldéhydes polymérisées ou le produit de l'action de l'ammoniaque sur les aldéhydes, présentent le même phénomène.

La *paraldéhyde* $(C^2H^4O)^3$; la *métaldéhyde* $(C^2H^4O)^2$; l'*aldéhyde-ammoniaque* $C^2H^4(OH)(AzH^2)$; la *furfurine* $C^{15}H^{12}O^3Az^2$; l'*hy-*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1915.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 305.

dranisamide $C^{24}H^{24}O^3Az^2$; l'*anisidine* $C^{24}H^{24}O^3Az^2$; l'*hydrocinamide* $C^{27}H^{21}Az^2$ et l'*hydrocuminamide*.

Action de l'oxygène électrolytique sur le glycol;
par **M. A. RENARD** (1).

L'électrolyse d'une solution acide de glycol a conduit l'auteur à des résultats analogues à ceux que fournit la glycérine (t. XXIV, p. 387, et XXVI, p. 284). Il se forme de l'aldéhyde glycérique (2), dont l'auteur n'explique pas la formation, de l'acide formique et de l'acide glycolique. On n'a pas observé la production d'acide oxalique et de glyoxal.

Sur la synthèse des aldéhydes; par **M. Christ. GŒTTIG** (3).

L'auteur a appliqué à la préparation des aldéhydes salicyliques la méthode de Piria pour obtenir les aldéhydes : distillation du sel de calcium de l'acide correspondant avec le formiate de calcium.

Il a obtenu l'aldéhyde éthylsalicylique par la distillation de l'éthylsalicylate avec le formiate de calcium, et l'aldéhyde salicylique, par la distillation du salicylate avec le formiate de calcium.

Sur un polymère de l'oxyde d'éthylène; par **M. Ad. WURTZ** (4).

De l'oxyde d'éthylène, conservé depuis 1874 dans un matras scellés, s'est trouvé converti en une masse cristalline blanche, fusible à 56° et se volatilisant difficilement, avec émission de vapeurs piquantes. La partie volatilisée se prend de nouveau en une masse demi-solide. Le corps blanc est neutre, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est soluble dans l'éther, qui l'abandonne en partie par le refroidissement; après l'évaporation de l'éther, il reste une masse mamelonnée blanche. Celle-ci se convertit à l'air en sirop blanc, qui finit par se prendre en une masse cris-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 352.
(2) Identique sans doute avec le trioxyméthylène (*Voir* la note, t. XXIV, p. 387).
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 8.
(4) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1141.

talline blanche et confuse. La solution aqueuse ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

Cette substance présente la composition de l'oxyde d'éthylène, dont elle constitue un polymère.

Sur quelques dérivés du dialdol; par M. Ad. WURTZ (1).

L'aldol brut laisse déposer parfois un corps cristallisé, déjà signalé par l'auteur. Ce corps résulte d'une déshydratation partielle de l'aldol et a pour composition $C^8H^{14}O^3$. Sa production est d'autant plus abondante que l'aldéhyde est restée en contact plus longtemps avec l'acide chlorhydrique, et que la liqueur s'est colorée davantage. Lorsque cette liqueur est étendue d'eau et neutralisée par le carbonate de soude, il se sépare une huile noire, qu'on enlève, puis une matière brunâtre demi-solide et mamelonnée. Celle-ci est exprimée à la trompe et dans le papier pour séparer les parties huileuses. On fait ensuite bouillir la portion solide avec de l'eau ; elle fond et finit par se dissoudre. La solution abandonne à la longue des paillettes ou des grains cristallins, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations. Le corps ainsi obtenu est identique avec celui qui se dépose dans l'aldol brut, non distillé dans le vide. Il dérive du dialdol par élimination d'une molécule d'eau; on peut le nommer *dialdane*.

Le dialdane est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, et reste longtemps dissous après refroidissement. Il est très-soluble dans l'alcool bouillant, beaucoup moins soluble dans l'éther. 100 p. d'éther n'en dissolvent que 0,87 à 22°. Il fond, après purification complète, à 139° et reste longtemps en turfusion.

On peut distiller le dialdane dans le vide. Le liquide condensé est incolore et devient très-épais par le refroidissement, sans cristalliser. Maintenu à 100°, il finit par se prendre en une masse cristalline.

Traité à 0°, en solution maintenue légèrement acide, par l'amalgame de sodium, le dialdane fixe de l'hydrogène. Neutralisée et évaporée à sec, la solution laisse un résidu qui cède à l'alcool un corps visqueux incolore, amer, soluble dans l'eau, et distillant à 185-195° sous une pression de 3 centimètres.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1259.

Le dialdane réduit énergiquement les sels d'argent. L'oxyde d'argent le transforme en un acide nouveau, l'*acide dialdanique;* en même temps il se dégage des vapeurs dont l'odeur rappelle celle de l'acroléine.

Le permanganate de potassium produit la même oxydation à froid. La liqueur, filtrée et concentrée, cède à l'éther, par l'agitation, un peu de dialdane non oxydé, et laisse ensuite, par l'évaporation, le *dialdanate de potassium.*

L'*acide dialdanique* $C^8H^{14}O^4$ est isomérique avec l'acide subérique ; mais il est monobasique ; il peut être mis en liberté par l'addition d'acide sulfurique à ses sels, puis par agitation avec l'éther.

La solution éthérée l'abandonne par l'évaporation sous forme cristalline. On peut aussi décomposer la solution du sel d'argent par l'hydrogène sulfuré, et faire cristalliser la solution.

L'acide dialdanique forme de beaux cristaux clinorhombiques incolores, fusibles à 80° et distillant à 198° sous une pression de 20^{mm}. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution est très-acide.

Sel de potassium $C^8H^{13}O^4K$.— On sature l'acide libre par le carbonate de potassium pur, et l'on évapore à consistance sirupeuse. Ce sel se dissout à l'ébullition dans l'alcool à 98 cent. et se dépose, par le refroidissement, en cristaux transparents, qui deviennent opaques à l'air. Il est déliquescent.

Sel de sodium $C^8H^{13}O^4Na$.— Lamelles transparentes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de baryum. — Il est soluble dans l'alcool et n'a pu être obtenu cristallisé ; il reste, par l'évaporation, sous la forme d'une masse vitreuse dure. L'éther le précipite à l'état pulvérulent.

Sel de calcium $(C^8H^{13}O^4)^2Ca$. — Masse cristalline confuse, non déliquescente, mais très-soluble dans l'eau. Il se dissout dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement en mamelons cristallins hérissés d'aiguilles microscopiques.

Sel de zinc. — Masse sirupeuse devenant peu à peu cristalline, soluble dans l'alcool.

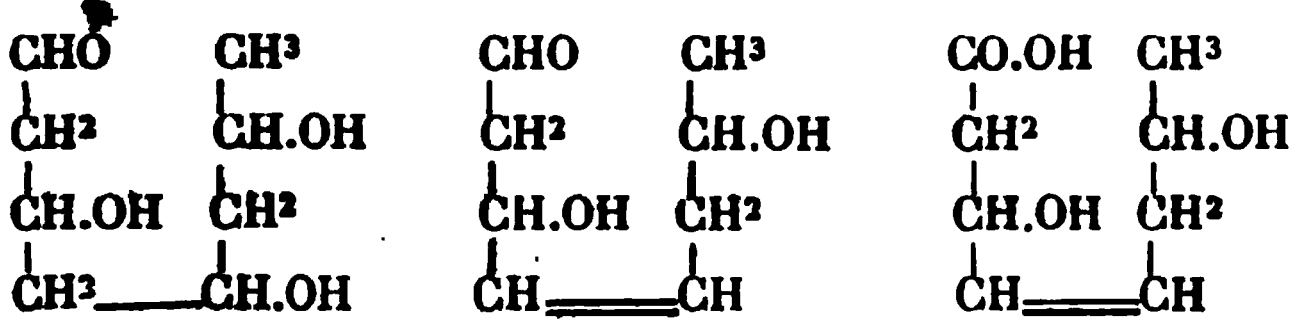
Le *sel de plomb* est soluble.

Le *sel d'argent* se précipite en magma cristallin par l'addition de nitrate d'argent à la solution du sel potassique. On l'obtient aussi par l'oxydation du dialdane par l'oxyde d'argent. Il est à peu près insoluble dans l'alcool absolu. L'eau bouillante le dis-

sout et l'abandonne par le refroidissement en houppes cristallines incolores.

La nature monobasique de l'acide dialdanique montre que le dialdane ne renferme qu'un seul groupe CHO, ce qui porte à penser que le groupe aldéhydique d'une des deux molécules d'aldol ayant donné naissance en dialdame a réagi sur le groupe CH^3 de l'autre molécule, pour former du dialdol qui, en perdant H^2O, se convertit en dialdane.

Ces relations sont exprimées par les formules de structure suivantes, l'aldol étant CH^3-CH.OH-CH^2-CHO :



Dialdol. Dialdane. Acide dialdanique.

Sur l'oxyde de méthyle monochloré; par M. C. FRIEDEL (1).

L'auteur a été conduit, par des considérations sur les fonctions des groupements atomiques jouant le rôle de radicaux, à étudier l'action du chlore sur l'oxyde de méthyle. Si ce composé, CH^3OCH^3, fournit un dérivé monochloré, celui-ci devra renfermer le groupe $(CH^2ClO)'$ dont les propriétés doivent être, *a priori*, intermédiaires entre celles des groupes $(CH^2Cl)'$ et $(CClO)'$ caractérisant, le premier les chlorures alcooliques, le second les chlorures d'acides.

M. Regnault a déjà étudié le réaction du chlore sur l'oxyde de méthyle et obtenu l'oxyde de méthyle bichloré, bouillant à 105°; et les dérivés tétrachloré et perchloré.

On obtient facilement, sans danger d'explosion, le dérivé monochloré en faisant arriver simultanément dans un tube de 2 cent. de diamètre, exposé à la lumière diffuse, un mélange de chlore et d'oxyde de méthyle, qui doit toujours être en excès. Ce tube est suivi de deux tubes en U ou de deux matras, dont le premier est refroidi par de l'eau, et le second par un mélange réfrigérant. Dans ce dernier se condense principalement la combinaison d'oxyde

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 247.

de méthyle et d'acide chlorhydrique qu'a décrite M. Friedel, il y a quelque temps (t. XXIV, p. 160 et 241).

Le premier récipient renferme surtout l'oxyde de méthyle monochloré, qui s'obtient pur par 2 ou 3 distillations.

C'est un liquide limpide, bouillant à 59°,5 sous une pression de 759^{mm}, plus dense que l'eau, qui le dissout en le décomposant partiellement. Les produits sont l'acide chlorhydrique, l'alcool méthylique et l'oxyméthylène ou aldéhyde méthylique. Il se comporte donc à la façon du composé obtenu par MM. Wurtz et Frapolli par l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'alcool et d'aldéhyde, et aussi à la façon de l'acétate de méthyle monochloré de M. L. Henry.

Les alcalis agissent comme l'eau. Quelles que fussent les précautions prises, on n'a pas pu remplacer le chlore de l'oxyde de méthyle monochloré par OH. L'ammoniaque aqueuse ou alcoolique fournit du sel ammoniac et de l'hexaméthylénamine, composé obtenu par M. Boutlerow par l'action de AzH^3 sur l'oxyméthylène.

L'oxyde de méthyle monochloré réagit sur l'acétate de potassium fondu, avec élévation de température ; on a complété la réaction au bain-marie, et l'on a obtenu, par la distillation du produit, un liquide doué d'une agréable odeur éthérée et acétique. Ce liquide bout entre 117 et 118°; c'est une sorte de méthylal dans lequel un groupe méthyle est remplacé par l'acétyle :

$$CH^2\left\{\begin{matrix} O(C^2H^3O) \\ OCH^3 \end{matrix}\right..$$

L'eau le décompose lentement en donnant de l'oxyméthylène; l'ammoniaque le transforme en acétate ammonique et hexaméthylénamine.

S'il n'a pas été possible de remplacer le chlore par OH pour produire un groupe stable, on a pu y substituer l'oxacétyle.

La plupart des prévisions que permettait la comparaison des groupements atomiques, comme ceux qui précèdent, se sont donc réalisés, et au groupe CH^2ClO correspond une fonction chimique particulière.

Recherches sur les acides aconitique et citrique ;
par **M. P. HUNŒUS** (1).

La stabilité plus grande qu'acquièrent des combinaisons hydroxylées par la substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène du groupe OH a engagé l'auteur à tenter la préparations de l'acide éthylcitrique $C^3H^4(OC^2H^5)(COOH)^3$, dans le but d'étudier l'action de la potasse en fusion. Il espérait arriver à cet acide en préparant le dérivé acétylique ou sodique du citrate triméthylique et en faisant agir sur ces dérivés l'éthylate de sodium ou le bromure d'éthyle.

Citrate triméthylique $C^3H^4(OH)(CO^2CH^3)^3$. — Il se dépose en croûtes cristallines dures par le refroidissement d'une solution méthylique d'acide citrique saturée d'acide chlorhydrique et portée quelque temps à l'ébullition. L'eau-mère alcoolique renferme des éthers acides. L'éther neutre cristallise d'une solution étendue en cristaux tricliniques bien formés, fusibles à 78,5-79°; il distille à 283-287° en se décomposant partiellement en eau et aconitate triméthylique.

Acétylcitrate triméthylique $C^3H^4(OC^2H^3O)(CO^2CH^3)^3$. — Liquide incolore, bouillant à 280-282°, obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur le citrate triméthylique, à 100°.

Chlorotricarballylate triméthylique $C^3H^4Cl(CO^2CH^3)^3$.— On l'a préparé par l'action de PCl^5 sur le citrate triméthylique, à froid, lavant à l'eau glacée et dissolvant le produit huileux dans l'éther. Celui-ci abandonne le produit sous la forme d'un liquide épais, perdant HCl par l'action de la chaleur et fournissant à la distillation, à 270-272°, de l'aconitate de méthyle.

Essais de préparation de l'acide éthylcitrique : — 1° par l'action C^2H^5ONa sur le citrate de méthyle. Après deux heures d'ébullition avec l'alcool absolu, on sépare l'acétate sodique formé et l'on distille l'alcool. Il reste une masse semi-fluide, incristallisable, qui fut saponifiée par la potasse alcoolique, puis sursaturée par HCl. On obtint ainsi un acide fusible à 139-141°, qui donna à l'analyse les nombres de l'acide aconitique.

2° *Par l'action de C^2H^5Br sur le triméthylcitrate de sodium.*— Ce sel fut préparé par l'action du sodium sur le citrate triméthy-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1749.

lique. L'action du bromure d'éthyle sur le produit de cette réaction n'a fourni que des produit résineux.

Acide aconitique. — Pour préparer cet acide, l'auteur chauffe l'acide citrique à 140° au bain d'huile et y fait passer un courant de gaz chlorhydrique pendant un jour, puis reprend par une petite quantité d'eau et continue l'opération en suivant la marche indiquée par M. Pavoleck (t. XXV, p. 461).

L'acide aconitique absorbe le brome à 100° et donne une masse épaisse qui perd HBr par l'action de la chaleur. Il se forme sans doute de l'acide dibromotricarballylique $C^3H^3Br^2(COOH)^3$ qui se transforme ensuite en acide aconitique bromé $C^3H^2Br(COOH)^3$. Si l'on opère à 100° en présence de l'eau, en tubes scellés, il se produit de l'acide bromhydrique et de l'acide carbonique ; le produit principal est un acide bromé qui perd son brome par l'ébullition avec le carbonate de sodium, en donnant sans doute de l'acide aconique, dérivant de l'acide bromaconitique par perte de CO^2 et de HBr.

Méthode générale d'analyse du tissu des végétaux ; par M. E. FREMY (1).

Il résulte des recherches antérieures de l'auteur, ainsi que de ses recherches actuelles, que les tissus des végétaux sont composés des principes suivants, dont la séparation fait l'objet du présent mémoire :

1° Les corps cellulosiques (cellulose, paracellulose, métacellulose) ;

2° La vasculose ;

3° La cutose ;

4° La pectose ;

5° Le pectate de chaux ;

6° Les substances azotées ;

7° Les matières minérales.

Corps cellulosiques. — Ce sont ceux qui se dissolvent sans coloration dans l'acide sulfurique bihydraté, en produisant de la dextrine et du sucre, qui ne sont pas sensiblement altérés par les solutions alcalines, et qui résistent longtemps à l'action des oxy-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1136.

dants énergiques. Le réactif cuprammonique de Schweitzer permet de les classer en trois variétés différentes :

1° La *cellulose*, qui se dissout immédiatement dans le réactif cuprammonique (coton, tissu utriculaire de certains fruits) ;

2° La *paracellulose*, qui ne se dissout qu'après l'action des acides (tissus utriculaires de certaines racines et cellules épidermiques des feuilles) ;

3° La *métacellulose*, qui est insoluble dans le réactif cuprammonique, même après l'action des acides. C'est la *fungine* de Braconnot, qui constitue le tissu des champignons et des lichens.

La totalité des corps cellulosiques est appréciée par leur dissolution dans l'acide sulfurique bihydraté ; celle des deux premiers, par leur dissolution dans le réactif cuprammonique avant et après l'action des acides.

Vasculose. — C'est la substance qui constitue en grande partie les vaisseaux et les trachées. Elle accompagne les corps cellulosiques, dont elle diffère par la composition et les propriétés ; elle contient plus de carbone et moins d'hydrogène. Elle est abondante dans les bois durs, les coquilles de noix, les noyaux d'abricots.

La vasculose est insoluble dans l'acide sulfurique bihydraté et dans le réactif de Schweizer. Elle se dissout dans les lessives alcalines, mais seulement sous pression, réaction qui est utilisée dans la fabrication du papier de bois et de paille. Les oxydants, tels que le chlore, les hypochlorites, etc., la dissolvent en la transformant d'abord en un acide résineux. C'est sur l'ensemble de ces réactions qu'est basée la séparation de la vasculose et des corps cellulosiques.

Cutose. — C'est la membrane fine et transparentes des parties aérienes des végétaux. Son association avec la vasculose constitue le tissu nommé *subérine* par M. Chevreul. Elle diffère de la vasculose par sa solubilité, sous la pression ordinaire, dans les solutions étendues des carbonates alcalins. Elle donne de l'acide subérique par l'action de l'acide azotique.

Pectose. — Elle est insoluble dans l'eau, mais devient soluble et se transforme en pectine, précipitable par l'alcool, par l'action des acides étendus, ce qui permet de l'isoler facilement.

Pectate de chaux. — Il forme souvent la membrane continue qui, comme dans la moelle de certains arbres, sert à relier les

cellules entre elles ; si on le dissout par un acide, le tissu se désagrége et les cellules sont mises en liberté.

Pour déterminer ce principe, on traite le tissu par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout la chaux ; on dissout ensuite dans la potasse l'acide pectique insoluble.

Corps azotés et substances inorganiques. — Leur dosage se fait par les méthodes ordinaires. Les corps azotés sont dissous dans les alcalis et les matières minérales se trouvent par incinération.

Voici par exemple, comme résumé, les réactions sur lesquelles s'appuie l'analyse du tissu ligneux, qui est le plus complexe :

L'acide chlorhydrique étendu et froid décompose le pectate de chaux et met en liberté l'acide pectique qu'on peut doser alors facilement au moyen des alcalis.

L'acide chlorhydrique étendu et bouillant transforme la pectose en pectine, que l'on précipite par l'alcool.

Le réactif cuprammonique dissout la cellulose.

L'acide chlorhydrique bouillant rend la paracellulose soluble dans le réactif cuprammonique.

L'acide sulfurique bihydraté dissout les corps cellulosiques.

La potasse étendue et bouillante dissout la cutose.

La potasse sous pression opère la dissolution de la vasculose.

L'acide azotique étendu rend la vasculose soluble dans les dissolutions alcalines.

Recherches sur la mannite au point de vue de ses propriétés optiques ; par **MM. A. MUNTZ et E. AUBIN** (1).

M. Vignon a montré que le borax exerce sur la mannite une action analogue à celle qu'il exerce sur l'acide tartrique, en y développant un pouvoir dextrogyre assez élevé. Les expériences des auteurs montrent que les sels métalliques, en général, et les sels alcalins et alcalino-terreux, en particulier, produisent le même effet. Les alcalis, au contraire, rendent la mannite lévogyre (2). Mais cette influence n'est que passagère. La mannite

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1213.

(2) M. G. Bouchardat a déjà constaté ce fait ; il a reconnu en outre que la mannite elle-même possède, quoiqu'à un faible degré, un pouvoir rotatoire lévogyre, ce pouvoir rotatoire est voisin de 0°,15′ (*Voir* la note de M. Bouchardat à ce sujet, et la réponse de MM. Müntz et Aubin, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 34 et 126).

possède donc ce que les auteurs nomment un *pouvoir rotatoire indifférent*.

Les auteurs se sont proposé de comparer, au point de vue du pouvoir rotatoire, les mannites de diverses origines, obtenues par hydrogénation des sucres suivants : glucose inactif, sucres intervertis droit et gauche, glucose d'inuline.

Toutes ces mannites ont une très-légère tendance à dévier à gauche le plan de la lumière polarisée.

Avec $12^{gr},8$ de borax pour 100 grammes de mannite, formant une solution de 100^{cc}, les déviations extrêmes observées ont été de + 21,6 et + 23,1 divisions saccharimétriques.

Avec 8 grammes de soude et 8 grammes de mannite, les déviations extrêmes ont été de — 3,2 et — 3,7.

Les nitromannites correspondantes (3^{gr} par 100^{cc}) ont donné + 12,3 à + 12,7.

En présence des faibles différences observées, il faut admettre que toutes les mannites observées sont identiques.

Sur l'alcool mélissique et sur quelques-uns de ses dérivés ; par M. L. von PIEVERLING (1).

L'alcool mélissique ou mélissine, découvert par M. Brodie, a été retiré de la cire de Carnaüba d'après les méthodes indiquées par M. Strory Maskeline (t. XII, p. 382) ; seulement l'auteur purifie préalablement la cire en l'épuisant par l'alcool fort pour lui enlever les principes colorants, etc. Il n'admet pas l'opinion de M. Maskeline qui pense que l'alcool mélissique existe dans la cire de Carnaüba à l'état de liberté.

Propriétés. — L'alcool mélissique est à peine soluble à froid dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, la ligroïne, facilement soluble dans les mêmes véhicules à l'ébullition. Il cristallise dans l'éther en aiguilles soyeuses. Il est inodore et sans saveur. Il fond à 85° et se concrète à 84° en une masse cireuse et transparente sur les bords, à structure cristalline dans l'intérieur. Sa composition répond à la formule $C^{30}H^{62}O$ et non à $C^{31}H^{64}O$; l'étude des dérivés justifie la première formule.

Iodure de mélissyle $C^{30}H^{61}I$. — Il a été préparé par l'addition de phosphore puis d'iode à l'alcool mélissique fondu à 120° ;

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIII, p. 344.

traitant par l'eau pour détruire l'iodure de phosphore en excès, puis faisant cristalliser dans la ligroïne.

Lamelles blanches et brillantes, fusibles à 69°,5 en un liquide incolore se concrétant à 69°. Il brunit peu à peu à la lumière.

Chlorure de mélissyle $C^{30}H^{61}Cl$. — Obtenu par l'action de PCl^5 sur l'alcool mélissique, en proportions équivalentes, à 100° en tube scellé, lavage à l'eau bouillante et cristallisation dans l'éther bouillant. C'est un corps de consistance cireuse, fusible à 64°,5 en un liquide qui se concrète à 63°,5 en une masse cristalline. Il est un peu plus soluble que l'alcool mélissique dans les divers dissolvants, dont aucun ne l'abandonne à l'état cristallisé.

Sulfhydrate de mélissyle $C^{30}H^{61}HS$. — L'action d'une solution concentrée et bouillante de sulfure de potassium dans l'alcool produit, non le sulfure de mélissyle, mais le sulfhydrate. Le produit de la réaction, lavé à l'eau bouillante et purifié par plusieurs dissolutions dans la benzine bouillante, est une poudre amorphe, jaunâtre, sans odeur, très-peu soluble dans l'éther, la ligroïne et l'alcool bouillant, soluble dans la benzine bouillante et dans le chloroforme, fusible à 94°,5 et se concrétant à 93° en une masse amorphe, transparente et cassante.

Acide mélissyle-sulfonique $C^{30}H^{61}.SO^3H$. — L'auteur a cherché à préparer cet acide par l'action du bisulfite de potassium sur l'iodure de mélissyle ; mais à 135° il n'y a pas d'action, et à 140° il se produit une décomposition profonde.

Mélissylamine. — L'iodure de mélissyle fondu a été traité pendant 24 à 36 heures par un courant de gaz ammoniac sec. On lave le produit à l'alcool bouillant pour enlever l'iodure d'ammonium et l'iodure mélissique non transformé, puis on reprend le résidu par la benzine bouillante qui, par le refroidissement, abandonne une masse cristalline jaunâtre.

Ce produit fond à 78° et se concrète en une masse cristalline très-cassante ; il ne se dissout facilement que dans la benzine, le toluène et le chloroforme bouillants. Il paraît, d'après le dosage de l'azote, constituer un mélange de mono-, de di- et de trimélissylamine, dont la séparation n'a pas été possible. Bouilli avec de l'acide chlorhydrique alcoolique, il se dissout et l'on obtient par le refroidissement un dépôt de lamelles brillantes de chlorhydrate ; la solution chlorhydrique bouillante donne avec le chlorure platinique un précipité jaune clair. Ces sels n'ont pas été analysés.

Acide mélissique $C^{30}H^{60}O^2$. — L'alcool mélissique a été chauffé à 220° avec de la chaux potassée aussi longtemps qu'il se dégageait de l'hydrogène. L'acide formé, mis en liberté par l'acide chlorhydrique, a été lavé à l'eau bouillante, dissous dans l'alcool bouillant et précipité par l'acétate de plomb. Le sel de plomb a de nouveau été décomposé par l'alcool chlorhydrique. La solution alcoolique abandonne cet acide en belles écailles soyeuses, composées de fines aiguilles microscopiques. L'acide mélissique fond à 88°,5; il est peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant, avec une réaction légèrement acide.

Le *mélissate de plomb* $(C^{30}H^{59}O^2)^2Pb$ est un précipité amorphe jaunâtre (obtenu en solutions alcooliques), soluble dans le chloroforme et dans le toluène bouillants; ce dernier l'abandonne par l'évaporation en fortes aiguilles brillantes.

Le *sel d'argent* $C^{30}H^{59}O^2Ag$ est un précipité amorphe, très-altérable à la lumière, fusible à 94° en noircissant; sa solution dans le toluène se réduit rapidement.

Le *sel de potassium* cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes, solubles dans 20 parties d'eau; un excès d'eau le décompose.

Mélissate d'éthyle $C^{30}H^{59}O.OC^2H^5$. — Masse cireuse, soluble dans l'éther bouillant et dans l'alcool, obtenue par l'action de l'iodure d'éthyle sur le mélissate d'argent. Cet éther fond à 73° et se concrète à 72°.

Mélissate d'amyle $C^{30}H^{59}O.OC^5H^{11}$. — On l'a préparé par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution d'acide mélissique dans l'alcool amylique pur. Le produit, maintenu longtemps à 100° pour expulser l'excès d'alcool amylique, puis dissous dans l'alcool ordinaire bouillant, agité avec du noir animal, se dépose par le refroidissement en aiguilles blanches et brillantes, qu'on purifie enfin par cristallisation dans l'éther.

Le mélissate d'amyle est inodore, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme; il fond à 69° et se concrète à 67°.

Cyanure de mélissyle. — On a fait bouillir dans l'appareil à reflux une solution alcoolique d'iodure de mélissyle avec du cyanure de potassium pur; on a chassé l'alcool par la distillation, traité le résidu par l'eau bouillante, puis par la benzine bouillante. Celle-ci a laissé déposer par le refroidissement une masse amorphe blanche, fusible à 75°, peu soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. L'analyse de ce produit a indiqué des quantités

d'azote et de carbone inférieures à celles qu'exige la formule $C^{30}H^{61}CAz$.

Les eaux-mères éthérées de la préparation de l'alcool mélissique ont fourni une petite quantité d'un autre alcool, fusible à 80°, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et cristallisable en aiguilles feutrées blanches. Son analyse a donné comme moyenne 81,75 % de carbone et 14,32 d'hydrogène, chiffres qui s'accordent assez bien avec la formule de l'*alcool cétylique* $C^{27}H^{56}O$.

Action de la chaleur sur la quercite; par M. L. PRUNIER (1).

Lorsqu'on soumet la quercite à une dessiccation prolongée à 100°, elle perd de l'eau. Sa teneur en carbone s'élève de 43,7 % à 45,01; celle de l'hydrogène s'abaisse de 7,5 à 7,3; ces résultats correspondent à la perte de 1 molécule d'eau pour 4 molécules de quercite : $4C^6H^{12}O^5—H^2O=C^{24}H^{46}O^{19}$, formule qui exige 45,14% C et 7,21 H.

Au delà de 100°, la quercite continue à perdre de l'eau, puis elle fond à 230° en donnant un sublimé cristallin imprégné d'un liquide légèrement teinté. Pour régulariser l'opération, il vaut mieux opérer dans le vide (pression de 2^{cm} environ). Le thermomètre, plongé dans la quercite fondue, marque 225°; vers 235 à 240°, celle-ci entre en ébullition et les parties froides de l'appareil se recouvrent de cristaux aiguillés blancs; il ne se produit aucun gaz si l'on ne dépasse pas 280°.

Le résidu fixe est transparent et ressemble à la gomme arabique après son refroidissement; il est très-déliquescent et fournit de la quercite par cristallisation dans l'eau. Sa composition est celle de la quercite séchée à 100°.

Les cristaux aiguillés ont pour composition :

$$C^{12}H^{22}O^9=2C^6H^{12}O^5—H^2O=C^6H^{10}O^4.C^6H^{12}O^5$$

Au-dessus de 280°, dans le vide, la masse se boursoufle beaucoup, il distille un liquide acide et il se dégage de l'acide carbonique. A 310-315°, il se sublime un mélange de cristaux aiguillés et de tables rectangulaires, inégalement volatiles.

Ces corps, dont l'auteur poursuit l'étude, paraissent être des acides. L'un fond à 102°, l'autre à 110°. Ils sont très-solubles

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 184.

dans l'alcool. Le résidu cède à l'alcool un produit qui, chauffé brusquement, fournit de la quinone et de l'hydroquinone ; cette dernière résultant d'une déshydratation.

Recherches effectuées au laboratoire de Kasan ; par M. Alex. SAYTZEFF (1).

Les sept mémoires réunis sous ce titre, dus à MM. Alex. et M. Saytzeff, Kanonnikoff, Sorokin, ont trait au diallylcarbinol, à l'allyldiméthylcarbinol et au diallylméthylcarbinol, etc.

Ces mémoires ont été analysés dans notre correspondance russe et nous ne pouvons que signaler leur publication *in extenso*.

Recherches sur les acides bromophénylsulfureux ; par M. H. LIMPRICHT (2).

Les acides suivants ont été obtenus par l'action du brome sur le phénylsulfite d'argent et sur les bromophénylsulfites *ortho*, *méta* et *para*, suivant la méthode de M. Noelting.

Phénylsulfite d'argent et brome. — La réaction donne naissance à l'acide *métabromophénylsulfureux*, qui peut se préparer ainsi facilement en grande quantité. C'est, avec l'acide phénylsulfureux, le seul acide produit, comme l'a montré la cristallisation du sel de baryum. Il ne se produit ni acide ortho-, ni acide parabromé.

Métabromophénylsulfite d'argent et brome. — Ce sel, en suspension dans l'eau et agité avec du brome, fournit une solution qui laisse déposer par l'évaporation quelques lamelles de bromanile et qui, neutralisée par le carbonate de baryum, donne trois sels, dont le séparation par cristallisation est longue et pénible.

Ces sels sont le *métabromosulfite de baryum* qui cristallise en mamelons durs ;

Le *paradibromosulfite* ($SO^3H=1$; $Br=3$ et 6) ; il se dépose en longues aiguilles concentriques qu'on sépare, par lévigation,

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXV, p. 129 à 205.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1858.

du sel précédent. Il a été purifié par sa transformation en chlorure, fusible à 71°, puis en amide, fusible à 193° ;

Le *dibromosulfite* 1, 3, 4, qui ne se produit qu'en petite quantité. Sa séparation est très-difficile et s'effectue par la transformation du mélange en chlorures, puis en amides : l'amide *para*, fusible à 193°, cristallise en premier lieu de la solution aqueuse, puis une amide fusible d'abord à 148° et qui, par des cristallisations réitérées, fond finalement à 167°. Enfin les eaux-mères fournissent une dernière amide qui fond à 120-130°, qui n'a pas encore été examinée ; pour filtrer ces eaux-mères, il faut les additionner d'alcool. L'acide de l'amide fusible à 167° est tout à fait semblable à l'acide dibromé ci-dessous, étudié par M. Gosslich.

Parabromophénylsulfite d'argent et brome, par M. *Gosslich*. — La solution de ce sel, qui est très-peu soluble, est traitée par le brome, puis neutralisée par CO^3Ba. La cristallisation du sel barytique a donné en premier lieu le sel d'un acide dibromé (1, 3, 4), puis du parabromophénylsulfite de baryum.

Acide dibromophénylsulfureux $C^6H^3\left\{\begin{matrix}Br^2\\SO^3H\end{matrix}\right., 3H^2O$ ($SO^3H=1$; $Br^2=3$ et 4). — Il cristallise en fines aiguilles blanches assez solubles, fusibles à 57-58° et devenant anhydres à 120°.

Sel de potassium $C^6H^3Br^2SO^3K$. — Cristaux anhydres facilement solubles.

Sel d'ammonium $C^6H^3Br^2SO^3(AzH^4)$. — Aiguilles feutrées, anhydres, très-solubles dans l'eau.

Sel de baryum $(C^6H^3Br^2SO^3)^2Ba$. — Petits cristaux aplatis, renfermant $2H^2O$, ou longues aiguilles avec $3H^2O$. Très-peu soluble.

Sel de calcium. — Lames brillantes, anhydres.

Le *sel de plomb* renferme $2H^2O$, et ressemble au sel de baryum.

Le *sel d'argent* est en longues aiguilles, peu solubles.

Chlorure $C^6H^3Br^2,SO^2Cl$. — Il cristallise difficilement. Prismes blancs, groupés en faisceaux, fusibles à 31°.

Amide $C^6H^3Br^2SO^2(AzH^2)$. — Aiguilles blanches, fusibles à 170°, peu solubles.

Acide nitrodibromophénylsulfureux $C^6H^2(AzO^2)Br^2SO^3H$. — Masse cristalline jaunâtre et déliquescente, obtenue par l'ébullition de l'acide dibromé avec l'acide azotique. Les *sels de potassium* et d'*ammonium* forment des aiguilles jaunes, anhydres, peu

solubles. Le *sel de baryum* $(C^6H^2(AzO^2)Br^2SO^3)^2Ba+3H^2O$ est en aiguilles mamelonnées peu solubles. Le *sel de calcium* cristallise avec $4H^2O$ en mamelons, ou avec $6H^2O$ en longues aiguilles. Il est plus soluble que le sel de baryum. Le *sel de plomb* cristallise avec $3H^2O$ en fines aiguilles peu solubles.

Chlorure $C^6H^2(AzO^2)Br^2SO^2Cl$. — Faisceaux de fines aiguilles, fusible à 98-99°.

Amide $C^6H^2(AzO^2)Br^2SO^2(AzH^2)$. — Aiguilles feutrées blanches, fusibles à 210-211°.

Acide tribromophénylsulfureux $C^6H^2Br^3SO^3H$. — Se forme en petite quantité par l'action du brome sur le sel d'argent de l'acide dibromé. Son *sel de baryum* $C^6H^2Br^3SO^3)^2Ba+3^1/_2H^2O$ cristallise en fines aiguilles très-peu solubles. Le *chlorure* $C^6H^2Br^3.SO^2Cl$ est en prismes quadrangulaires fusibles à 120-121°; l'*amide* cristallise en fines aiguilles fusibles à 152°.

Orthobromophénylsulfite d'argent et brome, par M. *Bahlmann*. — L'*acide orthobromophénylsulfureux* (1, 2), obtenu par l'action de HBr sur le dérivé diazoïque de l'acide ortho-amidophénylsulfureux, cristallise en aiguilles brunâtres très-déliquescentes et très-solubles dans l'alcool. Ses sels sont très-solubles dans l'eau. Le *sel d'ammonium* cristallise en amas de tables blanches, anhydres. Le *sel de potassium* $C^6H^4BrSO^3K+H^2O$ forme des tables quadrangulaires.

Sel de baryum $(C^6H^4BrSO^3)^2Ba+xH^2O$ (x=1 à 2). — Petites aiguilles ou prismes concentriques. Le *sel de calcium* est en petites tables blanches, renfermant $2H^2O$. Le *sel de plomb*, avec $3H^2O$, forme des prismes rhomboïdaux limpides. Le *sel d'argent* cristallise en lamelles nacrées, blanches et anhydres.

Chlorure $C^6H^4Br.SO^2Cl$. — Faisceaux de prismes pointés, fusibles à 51° et restant facilement en surfusion. L'*amide* est en longues aiguilles blanches, cassantes, peu solubles, fusibles à 186°.

L'action de l'eau bromée sur le sel d'argent conduit à deux acides dibromés isomériques, qui ne peuvent être séparés que par leurs chlorures.

L'un de ces *chlorures* cristallise en tables rhombiques limpides, fusibles à 71°, et donne, par l'action de l'ammoniaque, une *amide* cristallisable en aiguilles brillantes et fusible à 192°. C'est le chlorure paradibromosulfureux (1,2,5).

Le second *chlorure* cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 97-98°; l'amide correspondante forme des aiguilles plumeuses

blanches, très-peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 252°. Constitution encore inconnue.

L'action d'un excès de brome donne naissance à 1 ou 2 acides tribromés, dont les sels de baryum n'ont pas pu être séparés. La cristallisation des *chlorures* correspondants, dans l'éther ou le pétrole, fournit : 1° des aiguilles blanches fusibles à 56° et donnant une *amide* pulvérulente, fusible à 202° ;

2° De grandes tables rhombiques qui fondent à 72° ; l'*amide* correspondante fond à 187°. Ces indications paraissent se rapporter à un mélange d'acide dibromé et d'acide tribromé.

Métanitrophénylsulfite d'argent et brome, par M. *Reincke*. — Le *nitrophénysulfite d'argent* $C^6H^4(AzO^2)SO^3Ag+H^2O$ forme des croûtes cristallines jaunes, assez solubles. Il ne donne pas de dérivé bromé par l'action du brome en présence de l'eau.

Le *paramidophénylsulfite d'argent*, traité par le brome, ne donne que de la tribromaniline.

Orthoamidophénylsulfite d'argent. — Traité par le brome, il donne de la tribromaniline et un acide bromophénylsulfureux, dont le sel de baryum a été analysé.

Métamidophénylsulfite d'argent. — Traité par le brome, ce sel donne divers dérivés bromés, principalement de l'acide dibromamidophénylsulfureux, puis de l'acide tribromé et de l'acide tétrabromé.

Acide nitrométabromophénylsulfureux, par M. *Alf. Thomas*. — Cet acide ($SO^3H=1$; $Br=3$; $AzO^2=6$) se forme par l'action de l'acide nitrique concentré sur l'acide métabromophénylsulfureux ; il se dépose par l'évaporation en aiguilles jaunes, déliquescentes. Ses sels sont tous solubles.

Sel de potassium — Petits mamelons durs et jaunes, anhydres.

Le *sel d'ammonium* est en faisceaux d'aiguilles anhydres, d'un jaune d'or.

Sel de baryum $[C^6H^3(AzO^2)BrSO^3]^2Ba+3H^2O$. — Aiguilles d'un blanc jaunâtre.

Sel de calcium.—Prismes mamelonnés presque incolores, renfermant $6H^2O$. Le *sel de plomb*, avec $3H^2O$, cristallise en faisceaux presque blancs. Le *sel d'argent* $C^6H^3(AzO^2)BrSO^3Ag+1^1/_2H^2O$ est en fines aiguilles blanches.

Chlorure $C^6H^3(AzO^2)Br.SO^2Cl$. — Prismes aplatis, transparents, faibles à 83°. L'*amide* correspondante est en fines aiguilles blanches, fusibles à 169-170°.

Acide amidobromophénylsulfureux $C^6H^3(AzH^2)BrSO^3H$ (6) (3) (1). — Produit par la réduction de l'acide nitré. Longues aiguilles concentriques blanches. 100 p. d'eau à 22° en dissolvent 0p.579.

Sel de potassium $C^6H^3(AzH^2)BrSO^3K$. — Prismes aplatis très-solubles.

Sel de baryum $(C^6H^3(AzH^2)BrSO^3)^2Ba+1\,^1/_2H^2O$. — Écailles et mamelons très-solubles.

Le *sel de plomb* est en longues aiguilles aplaties, renfermant $2H^2O$.

Chauffé avec IH et du phosphore, cet acide se transforme en *acide ortho-amidophénylsulfureux ;* cette réaction montre que le groupe AzH^2 (ou AzO^2) occupe la position 1 ou 6. Cet acide amidé fut transformé en acide dibromé par l'action de HBr sur son dérivé diazoïque. Cet acide dibromé s'est montré identique avec l'acide paradibromé 1, 3, 6 ($SO^3H=1$).

Acide nitro - amidophénylsulfureux ($SO^3H=1$; $AzH^2=3$; $AzO^2=6$). — Il se produit en petite quantité par l'action de l'ammoniaque alcoolique, à 130°, sur l'acide nitrobromophénylsulfureux. Si l'on chauffe à 160°, il paraît se former de la bromonitrobenzine.

L'acide nitramidé cristallise en aiguilles solubles jaunes. Son *sel de baryum* $[C^6H^3(AzO^2)(AzH^2)SO^3]^2Ba+1\,^1/_2H^2O$ cristallise en lamelles ou en aiguilles aplaties, d'un jaune rouge, peu solubles dans l'eau.

Dérivés de l'α dinitrochlorobenzine ; par M. WILLGERODT (1).

Action de l'α dinitrochlorobenzine sur l'acétamide. Préparation de l'orthoparadinitraniline. — L'acétamide et l'α dinitrochlorobenzine ne réagissent pas à 150° en tubes scellés, avec de l'alcool à 90 centièmes. Si l'on ajoute de la magnésie au mélange, les deux corps réagissent l'un sur l'autre, mais la réaction est très-limitée. Il se forme de la dinitraniline, de l'acétate d'éthyle et du chlorure de magnésium :

$$2CH^3.COAzH^2+2C^6H^3(AzO^2)^2Cl+2C^2H^5OH+MgO=2CH^3.CO^2C^2H^5 +2C^6H^3(AzO^2)^2AzH^2+MgCl^2+H^2O.$$

Action de l'α dinitrochlorobenzine sur la carbamide. Dinitra-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1717.

NILINE FUSIBLE A 180-181°. — Un mélange de 1 gramme d'urée et de 3gr,3 d'α dinitrochlorobenzine fut chauffé à 150° pendant quelques heures, avec de l'alcool à 90 centièmes. La réaction est très-limitée et donne naissance à de la dinitraniline, qui fond à 180-181° :

$$CO(AzH^2)^2+C^6H^3(AzO^2)^2Cl+H^2O=AzH^4Cl+CO^2+C^6H^3(AzO^2)^2AzH^2.$$

La réaction s'effectue d'une manière plus complète lorsqu'on emploie de l'alcool plus faible (densité = 0,9447) ou de l'eau et qu'on chauffe à 150-170°.

Dans une autre série d'expériences, on a employé de l'alcool *absolu*, mais il a fallu chauffer les tubes à 200-230°. Dans ce cas, l'alcool prend part à la réaction, ainsi que le montre l'équation

$$2CO(AzH^2)^2+2C^6H^3(AzO^2)^2Cl+4C^2H^5.OH=CO^2+CO^3(AzH^4)^2$$
$$+2C^6H^3(AzO^2)^2AzH^2+(C^2H^5)^2O+2C^2H^5Cl.$$

En l'absence d'eau ou d'alcool, on obtient également de la dinitraniline. Ainsi, dans toutes ces réactions, le chlore de la dinitrochloraniline est remplacé par un des groupes AzH^2 de l'urée.

Action de l'ammoniaque sur le phénylchloracétyle; par MM. W. STÆDEL et L. RÜGHEIMER (1).

Les auteurs ont obtenu par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le phénylchloracétyle un isomère de l'indol (t. XXVI, p. 558). L'ammoniaque alcoolique agit différemment et produit un composé que les auteurs pensaient d'abord être une amine, mais qui est en réalité exempt d'azote. L'analyse de ce corps a conduit à la formule du *benzoyle-carbinol* $C^6H^5.CO.CH^2OH$, produit par substitution de OH à Cl. Ce composé cristallise en aiguilles étoilées fusibles à 116-118°.

Pour l'obtenir en plus grande quantité, on a dissous 50 grammes de phénylchloracétyle dans l'alcool saturé de gaz ammoniac. Il se sépare peu à peu des cristaux de sel ammoniac; après huit jours on a étendu d'eau et agité avec de l'éther. La solution éthérée, agitée avec de l'acide chlorhydrique pour la priver d'une petite quantité d'un corps basique, a été distillée, et le résidu de la distillation, renfermant encore du phénylchloracétyle, a été traité une seconde fois par l'ammoniaque alcoolique. On obtint ainsi facile-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1758.

nent deux corps cristallisés en aiguilles, différents par leur solubilité et par leur point de fusion, mais accompagnés d'un produit résineux qui rend leur purification difficile, et dont la formation paraît due à la présence de l'eau dans l'alcool.

Pour éviter cette formation, on a employé l'éther anhydre saturé d'ammoniaque au lieu d'alcool ammoniacal. Après 5 à 7 jours l'action, la solution, un peu colorée en rouge, laissa déposer des cristaux de sel ammoniac et d'une autre combinaison facile à isoler par cristallisation dans l'alcool. Quant au résidu de la solution éthérée, il renferme, outre quelques impuretés, deux corps chlorés de même composition $C^{16}H^{13}O^2Cl$; l'un fusible à 117°, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther, l'autre fusible à 154°, beaucoup moins soluble et cristallisable dans l'alcool en prismes isolés. Le premier paraît se décomposer par l'action de la chaleur et fournit de l'acide benzoïque par son oxydation. Le second se sublime sans décomposition et résiste beaucoup plus à l'action des agents oxydants.

La formation de ces deux produits a lieu par soustraction de HCl à une double molécule de phénylchloracétyle. Quant à leur constitution, il manque encore de données suffisantes pour l'établir ; les formules suivantes peuvent rendre compte de la différence qui existe entre ces deux produits :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^2Cl \quad \text{et} \quad C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHCl\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5.$$

Synthèse du crésylbutylène ; par M. B. ARONHEIM (1).

Ce carbure se produit par l'action du sodium sur un mélange d'iodure d'allyle et de métaxylène monochloré :

$$CH^3.C^6H^4.CH^2Cl + IC^3H^5 + Na^2 = (CH^3.C^6H^4)(CH^2.C^3H^5) + NaI + NaCl.$$

On chauffe le mélange avec le double de son volume de toluène ; dès que la réaction s'établit, il faut de nouveau refroidir pour la calmer ; enfin on chauffe de nouveau pour la terminer ; on opère du reste comme pour la préparation du phénylbutylène (t. XIX, p. 258, et XXII, p. 212). On fractionne le produit de la réaction et l'on sépare d'abord le toluène du diallyle, puis le crésylbutylène, distillant à 195° et contenu d'abord dans la portion passant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1789.

de 180 à 210°. Les parties supérieures contiennent du ditolyle, bouillant à 300°.

Le bromure de crésylbutylène est un liquide incolore, ne se solidifiant pas à — 10°.

Sur la préparation et les propriétés de la triiodorésorcine; par MM. Art. MICHAEL et Th.-H. NORTON (1).

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du chlorure d'iode à une solution aqueuse de résorcine, il se produit d'abord une coloration rougeâtre, puis un précipité floconneux qui se dépose sous la forme d'une poudre rose. On lave ce précipité à l'eau, puis on le dissout dans le sulfure de carbone. Celui-ci laisse un résidu brun, soluble dans l'alcool mais incristallisable, fusible au delà de 350°. La solution sulfocarbonique abandonne par l'évaporation de longues aiguilles roses qui constituent la *triiodorésorcine* $C^6HI^3(OH)^2$. On la débarrasse d'un peu d'iode libre par l'ébullition avec une solution d'iodure de potassium.

La triiodorésorcine fond à 145° (non corrigée) et se sublime à 190°, en se décomposant avec production de vapeurs d'iode. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, avec une coloration rouge. Les alcalis la dissolvent en la décomposant.

L'acide chlorhydrique est sans action sur ce corps. L'acide azotique le dissout à chaud, et si l'on fait bouillir il se dégage des vapeurs d'iode, et, par le refroidissement, la solution laisse déposer des cristaux jaunes d'acide styphnique (*trinitrorésorcine*) $C^6H(AzO^2)^3(OH)^2$. Il y a donc eu substitution de $(AzO^2)^3$ à I^3.

Le pyrogallol n'a pas donné de dérivé iodé par l'action du chlorure d'iode.

Sur la synthèse de l'acide phénylsulfurique; par M. E. BAUMANN (2).

Après avoir rappelé la formation des acides phényl- et crésylsulfurique dans l'économie, l'auteur indique un procédé qui permet d'obtenir facilement l'acide phénylsulfurique (correspon-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1752.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1715.

lant à l'acide sulfovinique). On fait bouillir une solution concentrée de phénate de potassium avec de l'anhydrosulfate de potassium en poudre, on ajoute de l'alcool et l'on filtre bouillant. Par le refroidissement, il se dépose des lamelles brillantes de phénylsulfate de potassium $C^6H^5SO^4K$. Ce sel présente tout à fait les propriétés de celui que l'auteur a retiré des urines. Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique étendu, il se dédouble en phénol et acide sulfurique.

Sa formation a lieu d'après l'équation :

$$C^6H^5KO + S^2O^7K^2 = C^6H^5SO^4K + SO^4K^2.$$

On obtient de même le crésylsulfate de potassium en partant du crésylol. Ce sel est identique à celui que l'auteur a retiré de l'urine de cheval.

La résorcine conduit de même à un acide disulfurique, dont le sel potassique, très-soluble, n'a pas encore été obtenu cristallisé.

Sur les phtaléines des bases aromatiques tertiaires ; par H. O. FISCHER (1).

On obtient la phtaléine de la diméthylaniline par l'action des agents déshydratants (P^2O^5 ou $ZnCl^2$) sur un mélange d'anhydride phtalique et de diméthylaniline ou mieux encore, par l'action du chlorure de phtalyle sur cette base.

Ces deux corps réagissent énergiquement l'un sur l'autre; le mélange se colore en brun, puis, si l'on chauffe, en jaune vert, et, finalement, en vert foncé, en même temps que le mélange se boursoufle et s'épaissit (une petite quantité de zinc en poudre facilite la réaction). On verse alors de l'eau pour arrêter la réaction et l'on distille l'excès de diméthylaniline dans un courant de vapeur d'eau. Le résidu se prend, par le refroidissement, en une résine cassante à reflets rougeâtres et fournissant une poudre verte.

Ce composé est soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, le chloroforme et l'acide acétique, avec une belle couleur verte; un peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Pour le purifier, on

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1753.

l'épuise par l'éther, on le dissout dans l'alcool, on le précipite par l'eau et on le fait cristalliser dans le chloroforme.

Ce produit est le *chlorhydrate de la phtaléine de la diméthylaniline*

$$C^6H^4<\begin{matrix}COC^6H^4Az(CH^3)^2\\COC^6H^4Az(CH^3)^2\end{matrix}\Big\}HCl.$$

La phtaléine libre en est séparée par les alcalis sous la forme de grains presque incolores, qui verdissent rapidement par la dessiccation.

Le chlorhydrate précédent se dissout dans l'acide chlorhydrique, en donnant le *dichlorhydrate* qu'on obtient aussi en saturant par HCl sec une solution éthérée de la base libre; il se sépare alors sous la forme d'un précipité cristallin jaune rouge, très-hygroscopique. Ce sel est beaucoup moins stable que le monochlorhydrate.

Le *chloroplatinate* $\left[C^6H^4<\begin{matrix}CO.C^6H^4Az(CH^3)^2\\CO.C^6H^4Az(CH^3)^2\end{matrix}\Big\}HCl\right]^2+PtCl^4$, est un précipité cristallin, d'un bleu vert, obtenu par l'addition de $PtCl^4$ à la solution alcoolique du chlorhydrate. Il est soluble dans l'eau.

Le *chloroplatinatediacide* $C^6H^4<\begin{matrix}CO.C^6H^4Az(CH^3)^2HCl\\CO.C^6H^4Az(CH^3)^2HCl\end{matrix}+PtCl^4$ est un précipité cristallin jaune rouge, qu'on obtient en versant la solution chlorhydrique de la phtaléine dans une solution alcoolique de $PtCl^4$. Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La phtaléine de la diméthylaniline forme d'autres sels cristallisables.

Le picrate se forme dans les solutions alcooliques; c'est un précipité jaune, renfermant $C^{24}H^{24}Az^2O^2.C^6H^2(AzO^2)^3OH$. On obtient un picrate diacide en mélangeant la solution alcoolique du dichlorhydrate avec une solution aqueuse d'acide picrique.

Comme la phtaléine du phénol, la phtaléine de la diméthylaniline peut fixer H^2 par l'action du zinc en poudre sur sa solution. Celle-ci se décolore et fournit alors par l'addition de soude un précipité incolore, dont les sels sont également incolores mais s'oxydent rapidement en verdissant. La phtaléine réduite forme

un picrate jaune clair. Son chloroplatinate est un précipité presque incolore, qui renferme

$$C^6H^5<\begin{matrix}C(OH)H.C^6H^4Az(CH^3)^2HCl\\CO-C^6H^4Az(CH^3)^2HCl\end{matrix}+PtCl^4.$$

Combinaisons hydraziniques aromatiques; par M. E. FISCHER (1).

La transformation de l'éthylaniline en éthylhydrazine a conduit l'auteur à étendre ses recherches à d'autres amines secondaires. Il a notamment étudié l'action de la poudre de zinc sur le dérivé nitrosé de la diphénylamine, dérivé décrit par M. O. Witt (t. XXV, p. 124). Il a obtenu ainsi la *diphénylhydrazine*, composé isomésique avec l'hydrozobenzide.

On ajoute peu à peu 25 grammes d'azotate de potassium, en solution concentrée, à une dissolution bien refroidie de 40 grammes de diphénylamine, de 200 grammes d'alcool et de 30 grammes d'acide chlorhydrique. La liqueur se colore d'abord en vert, puis en brun, et laisse déposer du chlorure de potassium et des cristaux lamellaires de nitrosodiphénylamine; l'addition de 30 à 40 grammes d'eau précipite le reste de cette dernière, tandis que les produits secondaires huileux restent dissous.

La nitrosodiphénylamine, purifiée par cristallisation dans la ligroïne bouillante, est dissoute dans 5 fois son poids d'alcool, puis additionnée d'un excès de poudre de zinc, et, peu à peu, d'acide acétique glacial. La réaction, qui a lieu avec élévation de température est terminée lorsque l'addition de HCl à une prise d'essai ne donne plus la coloration bleu-vert qui caractérise la nitrosamine. La liqueur filtrée et évaporée au quart est alors étendue de son volume d'eau, refroidie et additionnée de HCl fumant, en excès. Le chlorhydrate de la diphénylhydrazine cristallise en grande partie en fines aiguilles bleuâtres. Un traitement à l'acide chlorhydrique faible et chaud suffit pour le priver d'une certaine quantité de diphénylamine régénérée. Cette dernière se sépare sous forme oléagineuse; quant au chlorhydrate de diphénylhydrazine, on le précipite dans la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique concentré. Il a pour composition $(C^6H^5)^2Az^2H^2.HCl)$.

La diphénylhydrazine, mise en liberté par la soude, est une

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1840.

huile jaunâtre, qui ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant, qui est peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. La distillation la décompose partiellement en donnant de l'ammoniaque, de la diphénylamine et des produits résineux fixes. Elle résiste mieux aux agents oxydants (liqueur de Fehling) que les composés correspondants de la série grasse.

L'acide sulfurique la dissout avec une couleur bleu foncé.

L'*azotate* et le *sulfate* $[(C^6H^5)^2Az^2H^2]^2H^2SO^4$ cristallisent de leurs solutions bouillantes et acides en fines aiguilles blanches, qui bleuissent à la lumière et à l'air.

La diphénylhydrazine est un dérivé disubstitué dissymétrique du groupe $H^2Az-AzH^2$, tandis que son isomère l'hydrazobenzide en est le dérivé disubstitué symétrique :

$(C^6H^5)^2Az-AzH^2$	$C^6H^5.HAz-AzH.C^6H^5$
Diphénylhydrazine.	Hydrazobenzide.

Les faits suivants pourront suffire pour justifier cette constitution et ce parallèle.

La diphénylhydrazine forme des sels stables avec les acides minéraux ; elle ne se transforme pas en benzidine sous leur influence, comme le fait l'hydrazobenzide. Les agents oxydants, qui convertissent l'hydrazobenzide en azobenzide, transforment la diphénylhydrazine en matières colorantes bleues ou violettes, de nature complexe.

La distillation dédouble la diphénylhydrazine en ammoniaque et diphénylamine ; l'hydrazobenzide, en aniline et azobenzide.

On ne peut pas substituer de radicaux alcooliques ou acides dans l'hydrazobenzide ; cette substitution s'effectue par contre avec facilité dans la diphénylhydrazine. Celle-ci donne notamment un dérivé monobenzoylé $(C^6H^5)^2Az-AzH.CO.C^6H^5$ par l'action du chlorure benzoyle. L'action de l'aldéhyde benzoïque fournit de même le produit $(C^6H^5)^2Az^2CH.C^6H^5$.

La réaction qui caractérise le mieux l'isomérie des deux composés en question est l'action de l'acide azoteux. M. Bæyer a montré que celui-ci, en agissant sur les corps imidés, donne des dérivés nitrosés et que l'hydrazobenzide est de ce nombre (t. XIII, p. 515) ; les composés amidés, au contraire, doivent fournir des composés diazoïques.

Cette dernière prévision ne s'est pas, à la vérité, réalisée pour la diphénylhydrazine ; mais les résultats obtenus n'en démontrent pas moins l'exactitude de la formule $(C^6H^5)^2Az-AzH^2$.

Si l'on ajoute de l'azotite de potassium à une solution froide, acide et étendue, de diphénylhydrazine, il se produit un dégagement de gaz et il se dépose une huile jaunâtre qui ne tarde pas à cristalliser. Cette huile est de la nitrosodiphénylamine; le gaz dégagé est du protoxyde d'azote :

$$(C^6H^5)^2Az^2H^2+2AzO^2H=(C^6H^5)^2Az^2O+Az^2O+2H^2O.$$

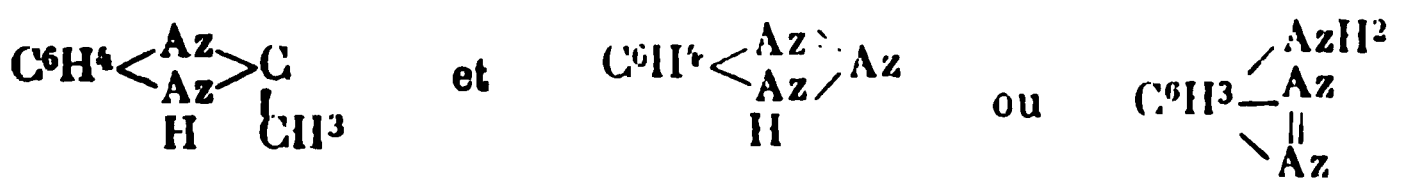
Les deux atomes d'azote éliminés à l'état de Az^2O proviennent-ils l'un et l'autre de l'acide azoteux ou l'un d'eux est-il fourni par l'hydrazine ? Dans le premier cas, la régénération de la nitrosodiphénylamine est due à une simple oxydation ; dans le second cas, il y aurait d'abord réaction de 1 molécule AzO^2H avec production de diphénylamine, qui serait ensuite transformée, à l'état naissant, en dérivé nitrosé par l'action de la seconde molécule AzO^2H :

$$(C^6H^5)^2Az^2H^2+AzO^2H=(C^6H^5)^2AzH+Az^2O+H^2O.$$

Quoique la production intermédiaire de diphénylamine n'ait pu être constatée, l'auteur est porté à admettre cette dernière interprétation. Aucun agent oxydant, en effet, autre que l'acide azoteux, ne produit la réaction ci-dessus.

Sur les phénomènes de condensation dans l'orthosérie; par H. A. LADENBURG (1).

Les composés aromatiques appartenant à la série *ortho* subissent dans leurs transformations des condensations intérieures qui n'ont pas lieu dans les dérivés *méta* et *para*. C'est ainsi que l'orthophénylène-diamine fournit de l'éthénylephénylène-diamine et de l'amido-azophénylène par l'action des acides acétique et azoteux. Ces dérivés ont pour constitution



Dans le mémoire actuel, l'auteur étudie quelques réactions de l'ortho-amidophénol.

Orthoamidophénol et acide acétique. — Lorsqu'on distille, après une ébullition prolongée, un mélange d'ortho-amidophénol

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1524.

et d'anhydride acétique, il passe vers 200° un liquide incolore, insoluble dans l'eau, qu'on lave avec un peu de potasse, qu'on sèche et qu'on rectifie sur du carbonate potassique. Ce corps a pour composition C^8H^7AzO, formule confirmée par la densité de vapeur. La constitution de ce composé, que l'auteur nomme *éthénylamidophénol*, doit être, d'après son mode de formation, $C^6H^4<^{O}_{Az}>C\text{-}CH^3$.

Cette formation s'explique par l'équation :

$$C^6H^4<^{AzH^2}_{OH}+2(C^2H^3O)^2O=C^6H^5AzO.C^2H^3+3C^2H^4O^2.$$

L'éthénylamidophénol a pour densité 1,1365 à 0°; il rougit peu à peu à l'air. En contact avec l'eau, il fournit à la longue des cristaux d'acétamidophénol, formé par fixation d'eau. C'est une base, mais ses sels offrent peu de stabilité. L'auteur n'a obtenu qu'une seule fois le sulfate, qui est un sel déliquescent, extrêmement soluble dans l'eau. Si l'on chauffe sa solution, on obtient de l'acétamidophénol. Le chlorhydrate est un peu plus stable et cristallise dans le vide; sa solution donne avec le chlorure platinique un précipité cristallin jaune, très-soluble dans l'alcool étendu et qui a pour composition $(C^8H^7AzOHCl)^2PtCl^4$.

L'*acétamidophénol* $C^6H^4(OH)AzH.C^2H^3O$ qui vient d'être signalé s'obtient très-facilement lorsqu'on chauffe la solution du sulfate d'éthénylamidophénol. Il se sépare subitement en tables microscopiques, rectangulaires, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Il fond à 201° et paraît pouvoir distiller sans altération. Chauffé avec P^2O^5, il régénère l'éthénylamidophénol. L'acide chlorhydrique le dédouble à 130° en amidophénol et acide acétique. La potasse alcoolique dédouble l'éthénylamidophénol d'une manière analogue.

Amidophénol et acide benzoïque. — Le chlorure de benzoyle réagit à une douce chaleur sur l'amidophénol en donnant le *benzénylamidophénol*, qu'on isole en partie par distillation fractionnée; il passe de 314 à 317°; pour le retirer des portions inférieures (290-312°), on traite celles-ci par la soude et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool étendu.

Le benzénylamidophénol renferme

$$C^{13}H^9AzO, \qquad \text{soit} \qquad C^6H^4<^{Az}_{O}>C.C^6H^5.$$

Il cristallise en lamelles incolores et brillantes, fusibles à 103° et se colorant lentement à l'air. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Toutes ses propriétés montrent qu'il est identique avec le corps décrit par M. Morse sous le nom de *benzoylamidophénol* avec la formule $C^6H^4(OH)AzH.COC^6H^5$ (t. XXIII, p. 560); cette formule est évidemment erronée, si l'on s'en rapporte aux recherches de M. Ladenburg.

Le véritable benzoylamidophénol, correspondant à l'acétamidophénol, et dérivant du benzénylamidophénol par fixation d'eau n'a pas été obtenu.

Le benzénylamidophénol se dissout dans l'acide sulfurique étendu, et la solution n'est pas altérée à 120°. Il se dissout aussi dans l'acide chlorhydrique concentré, mais il reste à l'état de liberté après expulsion de l'acide. C'est donc une base faible. Cependant la solution chlorhydrique donne avec $PtCl^4$ un précipité cristallin, décomposable par l'eau, mais cristallisant dans l'alcool, additionné de HCl, en beaux prismes jaunes, qui ont pour composition $(C^{13}H^9AzOHCl)^2PtCl^4$.

Amidophénol et acide phtalique. — La distillation sèche d'un mélange d'amidophénol et d'anhydride phtalique fournit un produit cristallin qu'on lave à la soude et qu'on fait cristalliser dans l'alcool; ce produit est identique avec le benzénylamidophénol et s'est formé d'après l'équation

$$C^6H^4<^{OH}_{AzH^2}+C^6H^4<^{CO}_{CO}>O=C^6H^4<^{O}_{Az}>C.C^6H^5+CO^2+H^2O.$$

En réalité, il s'est formé aux dépens d'un autre produit, le *phtalamidophénol* ou *oxyphtalamide* $C^6H^4<^{OH}_{Az}=(CO)^2C^6H^4$ qui se produit lorsqu'au lieu de distiller le mélange d'anhydride phtalique et d'amidophénol, on le maintient pendant quelque temps à 220°. Pour isoler ce produit, on reprend la masse fondue et pulvérisée par l'alcool bouillant, et l'on purifie par le noir animal et par plusieurs cristallisations les cristaux déposés par le refroidissement. On obtient ainsi des prismes jaunâtres, fusibles à 220°.

Ce corps est soluble à froid dans les alcalis et à chaud dans les carbonates alcalins. Si l'on évapore à sec sa solution dans le carbonate de sodium, si l'on reprend le résidu par de l'alcool absolu froid et qu'on évapore de nouveau la solution alcoolique, on obtient un sirop, d'où se déposent par le repos de belles ai-

guilles d'oxyphtalanilate de sodium $C^{14}H^{10}NaAzO^4$. L'oxyphtalanile remis en liberté de cette combinaison fond à 223°.

La formation des composés précédents est caractéristique pour l'ortho-amidophénol. Le *paramidophénol*, chauffé avec de l'anhydride acétique jusqu'à 160° donne naissance à un composé cristallisant dans l'eau bouillante en lamelles incolores et brillantes, fusibles à 150-151° et qui constituent un *diacétylamidophénol* $C^6H^4(OC^2H^3O)AzH(C^2H^3O)$.

On obtient de même le *dibenzoylamidophénol*

$$C^6H^4(OC^7H^5O)AzH(C^7H^5O)$$

combinaison peu soluble, fusible à 231°.

Sur un nouveau mode de préparation des acides phénylsulfinique et crésylsulfinique; par **MM. R. SCHILLER et R. OTTO** (1).

L'acide phénylsulfinique $C^6H^5SO^2H$ (2) a été obtenu par M. Kalle en faisant agir le zinc-éthyle sur le chlorure phénylsulfureux, et par MM. Ostrop et Otto (t. VIII, p. 426) par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution éthérée du même chlorure.

$$C^6H^5SO^2Cl+Na^2=C^6H^5SO^2Na+NaCl.$$

Les auteurs préparent cet acide et ses analogues par l'action du zinc sur les chloranhydrides correspondants.

On dissout le chlorure phénylsulfureux dans l'alcool et l'on ajoute de la poudre de zinc à la solution froide, jusqu'à ce que l'odeur du chlorure ait disparu. On recueille le dépôt sur un filtre et on le lave à l'eau jusqu'à élimination du chorure de zinc, puis on le traite par la soude pour transformer le phénylsulfinate de zinc insoluble en sel de sodium soluble, d'où l'on sépare ensuite l'acide libre par HCl. On purifie enfin cet acide par cristallisation dans l'eau. Son rendement est de 35 % du chlorure employé.

L'acide crésylsulfinique s'obtient de même, mais il faut employer de l'alcool absolu pour dissoudre le chlorure crésylsulfureux et éviter avec soin toute élévation de température, car ce

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1584.

(2) Ou *hydrure de sulfophenyle*, appelé aussi improprement *acide benzolsulfureux*.

chlorure s'éthérifie avec la plus grande facilité par l'action de l'alcool chaud.

On peut aussi simplement ajouter du zinc en poudre au chlorure placé sous l'eau; la réaction s'établit lentement et a quelquefois besoin d'être favorisée par la chaleur. Quand elle est établie, on peut ajouter alternativement du chlorure et du zinc, ce dernier devant toujours être en excès. Si le mélange s'échauffait trop ou devenait trop solide pour pouvoir être agité, on y verserait un peu d'eau froide.

Le phénylsulfinate de zinc est à peu près insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne, par le refroidissement, en lamelles hydratées, d'aspect gras, renfermant $(C^6H^5SO^2)^2Zn+2H^2O$ et se déshydratant à 130-140°.

Le paracrésylsulfinate de zinc contient de même $2H^2O$ et est encore moins soluble.

Sur la formation des disulfures de phényle et de crésyle dans la réduction des chloranhydrides sulfureux correspondants par le zinc et l'acide sulfurique. — Action des acides sulfiniques sur les sulfhydrates correspondants.—Nouveau mode de formation des disulfures de phényle et de crésyle; par les Mêmes (1).

Les auteurs qui se sont occupés de la réduction du chlorure phénylsulfureux par l'hydrogène naissant ont tous observé la production de disulfure de phényle, corps beaucoup moins volatil que le sulfhydrate et qui reste dans le résidu, après la distillation de ce dernier dans la vapeur d'eau. MM. Schiller et Otto ont reconnu que la formation de ce disulfure est due à la production préalable et partielle d'acide phénylsulfinique :

$$C^6H^5SO^2Cl+H^2=C^6H^5SO^2H+HCl$$

et que cet acide réagit alors sur le sulfhydrate, principal produit de la réduction, de manière à fournir le disulfure :

$$C^6H^5SO^2H+3C^6H^5SH=2(C^6H^5)^2S^2+2H^2O.$$

Cette dernière réaction a été vérifiée par une expérience directe. Elle s'effectue très-nettement à 100° et encore mieux en tubes scellés à 110°. Elle fournit un moyen facile pour préparer le disulfure de phényle, aussi bien que celui de crésyle. Elle permet

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1588.

en outre d'obtenir les disulfures mixtes ; l'action de l'acide phénylsulfinique sur le sulfhydrate paracrésylique, par exemple, devra donner le disulfure paracrésylique et le disulfure phényl-paracrésylique :

$$C^6H^5SO^2H+3C^7H^7SH=(C^7H^7)^2S^2+\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^7H^7\end{matrix}\right\}S^2+2H^2O.$$

Préparation des sulfhydrates de phényle et de crésyle ; par **les Mêmes** (1).

M. Vogt préparait ces sulfhydrates en réduisant les chlorures phényl- ou crésylsulfureux par le zinc et l'acide sulfurique. M. R. Otto a montré qu'il était préférable d'opérer la réduction de l'acide sulfinique correspondant. La facilité avec laquelle on obtient ces acides, par le procédé décrit ci-dessus, rend encore cette méthode plus applicable. Il suffit d'ajouter le sel de zinc ou de sodium de ces acides, par petites portions, à un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique, maintenu froid. La réduction terminée, on distille le sulfhydrate avec la vapeur d'eau.

Pour isoler le sulfhydrate paracrésylique, on peut aussi recueillir le produit brut de la réaction sur un filtre, le laver, puis le dissoudre à chaud dans de l'alcool additionné d'acide chlorhydrique. Le sulfhydrate pur cristallise par le refroidissement.

Sur l'acide phénylène-disulfinique ; par **M. C. PAULY** (2).

On ne connaît pas encore les acides disulfiniques correspondant aux acides disulfureux, c'est pourquoi l'auteur a cherché à préparer l'*acide phénylène-disulfinique* par la réduction du chlorure phénylène-métadisulfureux fusible à 63°, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}SO^2Cl\\SO^2Cl\end{matrix}\right.$. Ce chlorure a été traité par la poudre de zinc en présence d'un peu d'eau ; le produit de la réaction a été décomposé par le carbonate potassique. La solution alcaline, sursaturée d'acide chlorhydrique, étant agitée avec de l'éther, fournit un liquide huileux surnageant la solution saline et insoluble dans l'éther. Cette

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1587.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1595.

huile est soluble dans l'eau et dans l'alcool et donne, lorsqu'on la neutralise par la baryte, le phénylène-disulfinate de baryum $C^6H^4(SO^2)^2Ba$. L'acide phénylène-disulfinique s'altère rapidement à l'air en donnant des produits insolubles dans l'eau et dans les alcalis.

Sur les thiobenzoates de phényle et de crésyle; par **MM. R. SCHILLER et R. OTTO** (1).

L'action du chlorure de benzoyle sur le sulfhydrate de phényle a fourni à M. Michler du bisulfure de phényle $(C^6H^5)^2S$ fusible à 55-56°, comme produit principal, et il attribue sa formation à l'intervention oxydante de l'air. Les auteurs ont reconnu que cette réaction donne naissance au *thiobenzoate de phényle* $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^6H^5\end{matrix}\right\}S$ que cherchait précisément M. Michler, et ils n'ont pas obtenu de disulfure de phényle.

Après quelque temps d'ébullition, le mélange des deux corps se prend, par le refroidissement, en une masse cristallisée. Les cristaux, exprimés dans du papier et soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant et dans la benzine, se présentent en aiguilles incolores, fusibles à 56°. La réaction s'effectue encore plus facilement à 120°, en tubes scellés.

Le thiobenzoate de phényle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone. La potasse le dédouble en benzoate et mercaptan phénylique. Le chlore, en présence de l'eau, le décompose avec formation d'acide benzoïque, d'acide et de chlorure phénylsulfureux et d'acide chlorhydrique. Le chlore sec donne naissance à du chlorure de benzoyle, du chlorure de soufre et divers dérivés chlorés de la benzine, notamment la dichlorobenzine fusible à 54°.

Lorsqu'on chauffe le chlorure de benzoyle avec le mercaptan paracrésylique (molécule pour molécule), on obtient de même facilement le *thiobenzoate paracrésylique* $C^7H^5O.S.C^7H^7$ qui cristallise dans l'alcool en prismes limpides très-volumineux. Il fond à 75°. Ses réactions sont semblables à celles de l'éther précédent.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1631.

Essai de préparation des éthers sulfurés des acides phénylsulfureux et paracrésylsulfureux; par les Mêmes (1).

Les chlorures phénylsulfureux et crésylsulfureux, en agissant sur les mercaptans phénylique et crésylique, ne donnent pas, comme le pensaient les auteurs, les éthers sulfurés correspondants. Lorsqu'on effectue la réaction à 120°, on n'obtient que des produits résineux, résultant sans doute de réactions secondaires provoquées par l'acide chlorhydrique mis en liberté. La réaction est plus nette si au sulfhydrate on substitue les combinaisons plombiques correspondantes. Mais ici encore, elle ne se passe pas dans le sens prévu, mais donne naissance au phényl- (ou crésyl-) sulfinate de plomb et au disulfure de phényle (ou crésyle) :

$$2C^6H^5SO^2Cl+2(C^6H^5S)^2Pb=(C^6H^5)^2S^2+(C^6H^5SO^2)^2Pb+PbCl^2.$$

Sur les réactions des disulfures de phényle et de crésyle; par les Mêmes (2).

Action de la potasse. — Elle donne naissance aux combinaisons potassiques du mercaptan et de l'acide sulfinique correspondants :

$$2(C^6H^5)^2S^2+4KHO=3C^6H^5SK+C^6H^5SO^2K+2H^2O.$$

Action du chlore sur le disulfure de phényle. — Le chlore sec paraît donner naissance d'abord, à froid, à des dérivés de substitution ; mais à chaud, il se forme du chlorure de soufre et des dérivés chlorés de la benzine, parmi lesquels la paradichlorobenzine, fusible à 53-54°, et la perchlorobenzine.

L'action du chlore, en présence de l'eau, donne naissance à du chlorure phénylsulfureux :

$$(C^6H^5)^2S^2+10Cl+4H^2O=2C^6H^5SO^2Cl+8HCl.$$

Le chlorure phénylsulfureux, par l'action du chlore, au soleil, se décompose en chlorure de sulfuryle et chlorobenzine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1636.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1637.

n de l'anhydride sulfurique sur les sulfhydrates de phényle et de crésyle; par les Mêmes (1).

e donne naissance à du disulfure de phényle ou de crésyle e l'acide sulfureux :

$$2C^6H^5SH+SO^3=(C^6H^5)^2S^2+SO^2+H^2O.$$

Sur le phénylsulfite d'éthyle ; par les Mêmes (2).

vant Gericke, cet éther se forme par l'action de l'iodure le sur le phénylsulfite de plomb, à 100°. Les auteurs n'ont ı réaliser cette réaction, même à 140°. Par contre, ils ont ı facilement l'éther en question par l'action du chlorure lsulfureux sur l'éthylate de sodium.

st un liquide jaunâtre, d'une odeur vineuse, plus dense que soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, insoluble dans l'eau e dédouble à l'ébullition en alcool et acide phénylsulfu-

aiguilles obtenues par M. Gericke étaient sans doute du lsulfite de plomb qui se dissout abondamment à chaud dans e d'éthyle.

nveau mode de formation des disulfoxydes de phényle et de crésyle; par MM. C. PAULY et R. OTTO (3).

lisulfoxyde de crésyle $C^{14}H^{14}S^2O^2$ a été obtenu par M. Maer- r l'oxydation du sulfhydrate paracrésylique (métasulfhy- de benzyle). MM. Otto et Gruber ont obtenu plus tard ce par l'action de l'eau sous pression sur l'acide crésylsulfi- (ou hydrure de sulfocrésyle). Le même procédé leur a fourni lfure d'oxyphényle $C^{12}H^{10}S^2O^2$.

auteurs ont observé que ces disulfoxydes prennent aussi nce, quoique en petite quantité, par une oxydation ménagée lfhydrates correspondants. Ils ont reconnu en outre que les

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1638.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1638.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1639.

acides sulfiniques se décomposent à la longue spontanément en donnant l'acide sulfureux et le disulfoxyde correspondants.

Le disulfoxyde de phényle cristallise dans l'alcool en tables clinorhombiques, limpides, fusibles à 45° (et non à 36°). La potasse bouillante le dédouble en disulfure de phényle, acide phénylsulfureux et phénylsulfinique :

$$2C^{12}H^{10}S^2O^2+H^2O=C^6H^6SO^3+C^6H^6SO^2+(C^6H^5)^2S^2.$$

Nouvelles recherches sur les combinaisons diazoïques. Constitution des dérivés diazobenzoïques; par H. P. GRIESS (1).

Azotate orthodiazobenzoïque. — Pour le préparer, on fait passer jusqu'à refus un courant d'acide azoteux dans un mélange, étendu de son volume d'eau, d'azotate orthoamidobenzoïque et d'acide azotique. On précipite alors la solution par un mélange d'alcool et d'éther. On obtient ainsi des tables rhomboïdales blanches ou des prismes hexagonaux, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et détonant violemment par la chaleur. L'ébullition de la solution aqueuse de ce sel le décompose en produisant de l'acide salicylique, suivant l'équation

$$C^7H^4Az^2O^2.HAzO^3+H^2O=C^7H^6O^3+Az^2+AzHO^3.$$

Semi-azotate orthodiazobenzoïque $2C^7H^4Az^2O^2,HAzO^3$. — Ce sel prend naissance à l'aide du sel neutre par une série de dissolutions dans l'eau et de précipitations par l'alcool éthéré. Il cristallise en longues aiguilles blanches, qui ne diffèrent pas autrement du sel neutre. Il est identique avec le corps décrit il y a quinze ans par l'auteur et préparé par l'action de l'acide azoteux sur l'acide anthranilique dissous dans l'alcool.

L'existence de ce sel justifie les formules assignées par l'auteur aux sels diazoïques et plaide contre celles admises par M. Kekulé.

	Kekulé.	Griess.
Azotate orthodiazobenzoïque	$C^7H^5Az^2O^3.AzO^3$	$C^7H^4Az^2O^2.HAzO^3$
Semi-azotate.....	Formule impos.	$2C^7H^4Az^2O^2.HAzO^3$

Sulfate métadiazobenzoïque $C^7H^4Az^2O^2,H^2SO^4$. — Il se forme par l'action de l'acide azoteux sur la solution du sulfate métamido-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1653.

benzoïque, séparant l'azotate très-peu soluble formé en même temps et précipitant la liqueur filtrée par l'alcool éthéré. Lamelles allongées, très-solubles, détonant par la chaleur.

Sulfate $^2/_5$ *métadiazobenzoïque* $5C^7H^4Az^2O^2,2H^2SO^4$. — Petits cristaux aiguillés, obtenus comme le semi-azotate orthodiazobenzoïque. L'eau bouillante le décompose en produisant de l'acide métoxybenzoïque.

Si l'existence de ces sels basiques milite en faveur des formules de M. Griess, elle ne fournit aucune donnée sur la constitution intime des dérivés diazoïques et sur le mode de substitution de l'azote; c'est-à-dire si cette substitution ne porte que sur la chaîne principale ou en même temps sur la chaîne latérale, comme l'indiquent les formules

$$\begin{array}{l} C^6H^3 = Az^2.HAzO^3 \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^4\text{-}Az^2HAzO^3 \\ | \quad / \\ CO.O \end{array}$$

Mais la production du métadiazobenzoate d'éthyle aux dépens du métamidobenzoate d'éthyle, dans les conditions qui donnent naissance à l'acide diazobenzoïque à l'aide de l'acide métamidobenzoïque, démontre l'exactitude de la première de ces formules.

Acide hydrodiazobenzoïque $C^7H^8Az^2O^2$. — Ce nouvel acide est à l'acide métadiazobenzoïque ce que la phénylhydrazine (hydrodiazobenzide) est à la diazobenzide. L'auteur l'avait déjà obtenu dans la préparation de l'acide diazobenzoïque. M. Fischer, dans ses recherches sur les combinaisons hydraziniques, a cherché, mais en vain, à l'obtenir. Il attribue cet insuccès au peu de stabilité de cet acide et à la difficulté de l'isoler de sa solution. C'est là une erreur, car cet acide est, au contraire, peu soluble, assez stable et facile à obtenir.

Pour le préparer, il faut d'abord transformer l'acide métadiazobenzoïque en sel potassique sulfoconjugué. A cet effet, on introduit peu à peu 1 p. d'azotate métadiazobenzoïque délayé dans l'eau, dans une solution concentrée froide de 2 p. de sulfite neutre de potassium ; on chauffe doucement pendant quelques minutes, puis on sursature par l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, on obtient une cristallisation abondante de *sulfodiazobenzoate de potassium* $C^7H^4Az^2O^2,SO^3KH$, qui, purifié par le noir animal et par cristallisation dans l'eau bouillante, forme des lamelles allongées, d'un jaune clair. Ce sel est ensuite traité par l'étain et l'acide chlorhydrique. Le produit de la réduction, dé-

barrassé de l'étain par l'hydrogène sulfuré, est évaporé à cristallisation, puis neutralisé par l'ammoniaque et sursaturé par l'acide acétique. L'acide hydrodiazobenzoïque se dépose par le refroidissement en cristaux brunâtres, qu'on obtient presque incolores après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Il forme des lamelles elliptiques, ou bien triangulaires ou hexagonales, fusibles à 186° en moussant, peu solubles dans l'eau bouillante, encore moins dans l'eau froide, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool, à réaction acide.

Chlorhydrate hydrodiazobenzoïque $C^7H^8Az^2O^2,HCl$. — Lamelles étroites ou aiguilles blanches, peu solubles.

Hydrodiazobenzoate de baryum $(C^7H^7Az^2O^2)^2Ba+4H^2O$. — Il cristallise en petits mamelons très-solubles dans l'eau.

L'acide hydrodiazobenzoïque possède les caractères généraux de la phénylhydrasine de M. Fischer. Mais tandis que cette dernière se transforme, par l'acide azoteux, en phénylnitroso-hydrasine $C^6H^7Az^2(AzO)$, qui fournit la diazobenzolimide $C^6H^4Az^2,AzH$ par perte d'eau, l'acide hydrodiazobenzoïque se transforme directement en *imide diazobenzoïque* $\begin{matrix} C^6H^3Az^2.AzH \\ | \\ COOH \end{matrix}$

$$C^7H^8Az^2O^2+AzHO^2=C^7H^5Az^3O^2+H^2O.$$

Cette imide se produit encore, en même temps que la diazobenzolimide de l'aniline, et de l'acide amidobenzoïque, par l'action de l'azotate de diazobenzol sur l'acide hydrodiazobenzoïque (1). Les autres produits prennent naissance par l'action de l'azotate diazobenzoïque sur la phénylhydrazine (2).

La réduction du sulfodiazobenzoate de potassium par le zinc et l'acide acétique donne naissance au *sulfohydrodiazobenzoate de potassium* $C^7H^4Az^2.H^2.SO^3KH$, qui cristallise en petits mamelons assez solubles dans l'eau bouillante, et qui se dédouble sous l'influence de l'acide chlorhydrique en acides hydrodiazobenzoïque et sulfurique.

La potasse concentrée dédouble ce sel d'une manière toute différente, car elle décompose complétement le groupement diazoïque avec dégagement d'azote. En même temps, il se forme de l'acide benzoïque et de l'acide sulfureux, sans doute d'après l'équation :

$$C^7H^4Az^2.H^2.SO^3H^2=C^7H^6O^2+Az^2+SO^3H^2.$$

(1) $C^6H^4Az^2+C^7H^8Az^2O^2=C^7H^5Az^3O^2+C^6H^7Az+C^6H^5Az^3+C^7H^7AzO^2$.

(2) $C^7H^4Az^2O^2+C^6H^8Az^2=$ mêmes produits.

Sur quelques dérivés de la paracrésylphénylacétone ;
par M. W. THŒRNER (1).

L'auteur a fait connaître, dans une première note, l'action du chlore sur cette acétone (t. XXVI, p. 405). Il a soumis l'un des produits de cette réaction, le trichlorure parabenzoyle-benzénique à l'action de PCl^5, et obtenu ainsi un chlorure acétonique :

$$CO<^{C^6H^5}_{C^6H^4CCl^3}+PCl^5=CCl^2<^{C^6H^5}_{C^6H^4CCl^3}+POCl^3.$$

On lave le produit à l'eau glacée et on le fait cristalliser dans l'éther, qui l'abandonne en lamelles rectangulaires brillantes, striées dans le sens de la diagonale et fusibles à 79-80°. Ce pentachlorure est soluble dans l'acide acétique, le sulfure de carbone, etc., insoluble dans l'eau, non sublimable. L'ébullition avec les alcalis, ou l'oxydation par l'acide azotique, le transforment en acide para-benzoyle-benzoïque.

L'hydrogène naissant transforme la crésylphénylacétone en deux pinacolines isomériques, ainsi que l'a déjà montré l'auteur qui revient avec plus de détail sur cette isomérie. Il est à présumer que la réduction de l'acétone produit en premier lieu la pinacone; celle-ci se transforme ensuite en pinacoline qui, dans certaines conditions, éprouve une transformation moléculaire interne. Suivant que l'un des groupes phényle ou crésyle est lié au groupe CO, on a :

$$C^6H^5-\overset{\overset{C^6H^4-CH^3}{|}}{\underset{\underset{C^6H^4-CH^3}{|}}{C}}-CO-C^6H^5 \quad \text{ou} \quad CH^3-C^6H^4-\overset{\overset{C^6H^5}{|}}{\underset{\underset{C^6H^5}{|}}{C}}-CO-C^6H^4-CH^3$$

Si ces présomptions sont fondées, on doit pouvoir, sous certaines influences, passer d'une pinacoline à l'autre par transposition moléculaire. L'oxydation devra produire des composés différents et l'action de IH conduire à deux carbures isomériques.

L'oxydation de la pinacoline α, par l'acide chromique, produit la transformation partielle en pinacoline β. La même transformation s'effectue sous l'influence du chlorure de benzoyle à 100°, de l'acide chlorhydrique, de l'acide iodhydrique ou de l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1738.

acétique à 150-160°; tous ces réactifs sont sans action sur la pinacoline β.

L'oxydation de la pinacoline α, par une solution acétique d'acide chromique, la transforme en deux molécules de paracrésylphénylacétone. Cette réaction s'explique nettement, si l'on admet pour cette pinacoline la formule :

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}C\text{-}C^6H^5\text{-}CH^3 \\ | \\ C^6H^5\text{-}C\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 \end{array} \Big\rangle O$$

Traitée de même, la pinacoline β fournit un acide pinacolique qui a pour composition $C^{23}H^{20}O^2$, soit :

$$\begin{array}{c} C^6H^4\text{-}CH^3 \\ | \\ C^6H^5\text{-}C\text{-}COOH \\ | \\ C\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 \end{array}$$

ce qui tend à assigner à cette pinacoline la première des deux formules indiquées plus haut.

Cet acide forme une poudre amorphe blanche, soluble dans l'éther, la benzine, etc., insoluble dans l'eau. Les sels alcalins sont incristallisables et sont décomposables par l'acide carbonique. Les sels de Ca, Ba, Mg, Pb, Cu et Ag sont des précipités gélatineux incristallisables et insolubles dans l'eau.

La réduction de la pinacoline α donne les mêmes produits de réduction que la pinacoline β, à cause de sa transformation préalable.

Cette dernière, chauffée à 210-220° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore amorphe, fournit un hydrocarbure de la formule $C^{28}H^{26}$, cristallisable dans l'alcool en petits cristaux d'un blanc de neige, fusibles à 213-213°,5. Ce carbure est soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, le toluène; presque insoluble dans l'alcool froid et dans l'éther, pas très-soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique bouillants.

En résumé, la pinacoline α présente une structure analogue à celle de l'éthylène, et la pinacoline β, qui a de grandes analogies avec celles de la série grasse, celle de l'éthylidène :

$$\begin{array}{c} R^2{=}C \\ | \\ R^2{=}C \end{array} \Big\rangle O$$

Pinacoline α.

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ R\text{-}C\text{-}CO\text{-}R \\ | \\ R \end{array}$$

Pinacoline β.

Action du trichlorobenzol (chlorure de bichlorobenzyle) sur le phénol; par MM. O. DOEBNER et W. STACKMANN (1).

L'action du trichlorobenzol $C^6H^5.CCl^3$ sur les phénols doit conduire à des oxyacétones. C'est en effet ce qui a lieu, et le phénol fournit ainsi l'*oxybenzophénone* ou *benzoyle-phénol* $C^6H^5.CO.C^6H^4(OH)$.

La réaction a lieu avec un dégagement tumultueux d'acide chlorhydrique et production d'une masse résineuse rouge brun formée de produits de décomposition. On arrive à diminuer considérablement la production de ces derniers en faisant intervenir l'oxyde de zinc, qui fixe l'acide chlorhydrique. On mélange 30 grammes de phénol avec 20 grammes d'oxyde de zinc et on y ajoute peu à peu 20 grammes de trichlorobenzol. Pour terminer la réaction, qui a lieu avec énergie, on chauffe finalement au bain-marie. On dissout ensuite le produit dans l'éther, on chasse l'éther et on chauffe le résidu dans un courant de vapeur d'eau. On entraîne ainsi le phénol en excès, ainsi qu'une quantité notable de benzoate de phényle (éther fondant à 69°). Le résidu cristallise dans l'acide acétique glacial en prismes incolores, pointés.

La composition et les propriétés de ces cristaux montrent que ceux-ci constituent le benzoyle-phénol $C^6H^5.CO.C^6H^4(OH)$.

Le benzoyle-phénol fond à 134° ; il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Il cristallise dans l'alcool faible en lamelles dentelées incolores.

Il présente tous les caractères d'un phénol et se dissout dans les alcalis. MM. Merz et Grucarewic ont obtenu, par l'action du zinc et du chlorure de benzoyle sur le phénol, un composé $C^{20}H^{14}O^3$, fusible à 112°,5 et qu'ils envisagent comme le benzoate du benzoyle-phénol (t. XXI, p. 227), le produit des auteurs devra fournir le même éther.

L'action du trichlorobenzol sur le phénol est représentée par l'équation :

$$2C^6H^5.CCl^3 + 2C^6H^5OH + 3ZnO = C^6H^5CO.C^6H^4(OH) + 3ZnCl^2 + H^2O.$$

Cette synthèse est tout à fait semblable à celle de l'aldéhyde salicylique $HCO.C^6H^4OH$ par le chloroforme et le phénol.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1918.

Sur l'essence d'amandes amères artificielle; par MM. M. LIPPMANN et Jos. HAWLICZEK (1).

Une étude comparative des caractères et des réactions chimiques, ainsi que des propriétés physiques, a mis hors de doute l'identité parfaite de l'aldéhyde benzoïque retirée de l'essence d'amandes amères et de la même aldéhyde dérivée du toluène.

Sur le nitrobenzoyle; par MM. E. LIPPMANN et J. HAWLICZEK (2).

Suivant Bertagnini, la nitration de l'aldéhyde benzoïque peut se faire soit par l'acide nitrique fumant, soit par un mélange de 1 volume d'acide nitrique et de 2 volumes d'acide sulfurique. Les auteurs ont reconnu que le premier procédé donne toujours de l'acide benzoïque et pas de dérivé nitré. Le second procédé fournit un magma cristallin d'où l'on retire les cristaux par expression. On les purifie par cristallisation dans l'alcool et l'on obtient ainsi l'aldéhyde nitrobenzoïque. Celle-ci fond à 58° (et non à 46° comme l'indiquent les ouvrages).

Ces cristaux sont accompagnés d'un produit huileux que Bertagnini n'a pas examiné. Pour l'isoler, on agite le produit brut avec une solution de bisulfate de sodium pour enlever l'aldéhyde, puis avec de l'éther. La solution éthérée, privée d'éther puis séchée à 105-110°, fournit une huile dense, insoluble dans l'eau et se décomposant par la distillation dans le vide. L'analyse de ce produit montre qu'il a la même composition que l'aldéhyde nitrobenzoïque. Son oxydation donne de l'acide benzoïque et de l'acide azotique, tandis que l'aldéhyde nitrobenzoïque devrait conduire à l'acide nitrobenzoïque correspondant (méta, para ou ortho). La substitution du groupe AzO^2 a donc dû se faire dans la chaîne latérale et le produit en question ne peut avoir pour formule rationnelle que $C^6H^5.C(AzO^2)O$. Les auteurs désignent ce corps sous le nom de *nitrobenzoyle*.

Le nitrobenzolye n'a plus le caractère aldéhydique, et sa structure est analogue à celle du chlorure de benzoyle. Les auteurs se

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1461.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1463.

proposent d'étudier les produits de réduction et de rechercher en outre s'il ne prendrait pas naissance par l'action de l'azotite d'argent sur le chlorure de benzoyle.

Action des nitrites sur le chlorure de benzyle; par M. M. BRUNNER (1).

Le nitrite d'argent, en agissant sur l'iodure de benzyle, ne donne pas naissance à du nitrobenzyle; il se dégage du bioxyde d'azote et il se forme de l'aldéhyde et de l'acide benzoïques.

Si l'on remplace l'iodure de benzyle par le chlorure, la réaction est beaucoup moins vive, cependant si l'on chauffe à 100° il se dégage du bioxyde d'azote. Le produit de la réaction, repris par l'éther, cède à ce dissolvant un corps azoté qui reste, après évaporation, sous la forme d'un liquide jaunâtre, doué d'une odeur agréable, qui se décompose brusquement à 170° en dégageant du bioxyde d'azote. A 270° il passe un produit non azoté qui cristallise dans le récipient, mais qui n'a pu être étudié faute de matière.

Si l'on fait agir du nitrite de potassium sur le chlorure de benzyle, à 150° en tubes scellés, il se forme de l'acide et de l'aldéhyde benzoïques et des produits non azotés distillant de 150 à 280°.

Azotate d'argent et chlorure de benzyle. — On a opéré comme pour l'action de l'azotite d'argent, dans l'intention d'obtenir l'azotate de benzyle. Le produit de la réaction, isolé par l'éther, se décompose brusquement à 176°, et la température continue à s'élever spontanément à 200°; il se dégage des torrents de vapeurs nitreuses et il distille un mélange d'acide et d'aldéhyde benzoïques.

Sur le benzylisoxylène et sur l'acide benzoylisophtalique; par M. A. BLATZBECKER (2).

Le benzylisoxylène fut préparé par l'action du chlorure de benzyle sur le xylène commercial, en présence du cuivre divisé.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1744.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1761.

Rectifié sur du sodium, il forme un liquide incolore, légèrement aromatique, bouillant à 283° (non corrigé) (1).

Le benzylisoxylène fut oxydé par un mélange de chromate et d'acide sulfurique. Par une action prolongée, on obtient une masse résineuse grise renfermant de l'oxyde de chrome, des acétones, l'acide benzoylisophtalique et du carbure inaltéré. On traite par le soude et l'on précipite la solution alcaline par un acide; l'acide benzoylisophtalique impur se précipite sous forme visqueuse. Pour opérer sa purification, qui est difficile, on le dissout dans le toluène ou dans le chloroforme et on abandonne la solution à elle-même dans un vase fermé. Après quelque temps, il se sépare une poudre grenue blanche qui n'est plus soluble et qui est formée en grande partie par l'acide benzoylisophtalique. On achève sa purification en le transformant en sel barytique beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud et qui se dépose en belles aiguilles lorsqu'on chauffe sa solution froide.

L'*acide benzoylisophtalique* $C^6H^5.CO.C^6H^3(COOH)^2$, séparé de son sel barytique, forme une poudre cristalline blanche, soluble dans l'éther et dans l'alcool, peu soluble dans l'eau bouillante, dans le toluène et dans le chloroforme. Il cristallise dans l'alcool faible en croûtes épaisses formées d'agrégations de prismes. Il fond à 278-280° et se sublime à une haute température.

Le *sel de potassium* est soluble et cristallise en tables quadratiques.

Le *sel de baryum* $C^6H^5.CO.C^6H^3(CO^2)^2Ba+H^2O$ est soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante. L'addition d'alcool à sa solution aqueuse froide le sépare en aiguilles brillantes. Le sel déposé à chaud paraît être anhydre, mais il prend rapidement de l'eau à l'air.

Sel de calcium. — Petites aiguilles ou lamelles, renfermant H^2O et se déposant lorsqu'on chauffe sa solution froide. Il est plus soluble que le sel de baryum.

Sel d'argent $C^7H^5O.C^6H^3(CO^2Ag)^2$. — Poudre insoluble dans l'eau.

L'*éther* $C^7H^5O.C^6H^3(CO^2C^2H^5)^2$ cristallise en longues aiguilles

(1) Le même carbure, préparé avec l'isoxylène *pur*, bout à 285° (à 295-290°, tout le thermomètre dans la vapeur). On peut enrichir le xylène en isoxylène en le transformant en acide sulfoconjugué et décomposant de nouveau celui-ci; M. Gundelach isole l'isoxylène en traitant le xylène brut par l'acide azotique étendu. (Note de M. Zincke)

fusibles à 95°; très-solubles dans l'éther et dans le chloroforme, un peu moins dans l'alcool.

L'*éther méthylique* est moins soluble que le précédent, et fond à 117-118°.

Réduction de l'acide benzoyle-isophtalique. — L'hydrogène naissant transforme le groupe CO en CHOH ou en CH^2 pour donner soit l'acide benzhydryle-isophtalique qui se transforme immédiatement dans son anhydride, soit en acide benzylisophtalique. Le premier de ces acides est produit par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique ; le second, par l'action de l'amalgame de sodium.

Anhydride benzhydrylisophtalique

$$C^6H^5\text{-}\underset{\underset{O}{|}}{CH}\text{-}\underset{\underset{CO}{|}}{C^6H^3}\text{-}CO^2H$$

— On fait bouillir la solution alcoolique de l'acide benzoylique avec du zinc et de l'acide chlorhydrique. L'anhydride cristallise de sa solution bouillante, dans l'alcool faible, en aiguilles déliées. L'alcool absolu l'abandonne en aiguilles plus volumineuses. Il est soluble dans l'éther et dans le chloroforme, mais moins que dans l'alcool. Il fond à 206-207° et se sublime à une température plus élevée.

L'acide benzhydrylisophtalique $C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C^6H^3(COOH)^2$ ne paraît pas pouvoir exister à l'état de liberté, car il se transforme immédiatement dans son anhydride; il ressemble sous ce rapport à l'acide térébique. Ses sels neutres (bibasiques) sont très-peu stables, si ce n'est en solution alcoolique; ils se dédoublent facilement en base libre et en sel de l'anhydride monobasique.

Le *sel de baryum* de l'anhydride $(C^{15}H^9O^4)^2Ba + 2^1/_2H^2O$ cristallise dans l'eau bouillante, en belles aiguilles peu solubles dans l'alcool étendu. Le *sel de calcium* se précipite sous forme gélatineuse par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse. Le *sel d'argent* $C^{15}H^9O^4Ag$ est un précipité blanc. L'*éther*, obtenu à l'aide du sel d'argent, cristallise en tables brillantes ou en prismes fusibles à 114-115°, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Acide benzylisophtalique $C^6H^5.CH^2\text{-}C^6H^3(CO^2H)^2$.—Il se forme par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide benzoylisophtalique ; il faut chauffer de temps à autre et maintenir la réaction

pendant 7 à 8 jours. On précipite ensuite par HCl et on purifie l'acide benzylisophtalique en le transformant en sel barytique.

Cet acide forme une poudre cristalline presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans le chloroforme et dans le toluène, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone. Il fond à 242-243°.

Le *sel de baryum* $C^{15}H^{10}O^4Ba$ est une poudre cristalline blanche, plus soluble à froid qu'à chaud. Le *sel de calcium* $C^{15}H^{10}O^4Ca + H^2O$ ressemble au sel de baryum. Le *sel d'argent* est un précipité blanc. L'*éther* $C^{15}H^{10}O^4(C^2H^5)^2$ est une huile épaisse et incolore.

Indépendamment de l'acide benzoylisophtalique, l'oxydation du benzylisoxylène donne plusieurs acides qui paraissent être des acides monocarbonés, ainsi qu'un autre acide dicarboné, dérivé sans doute du paraxylène mélangé à l'isoxylène.

Sur l'acide xylène-dicarboxylique ou paraxylénique; par M. L. KLIPPERT (1).

Le xylène dichloré, décrit en premier lieu par MM. Lauth et Grimaux (t. VII, p. 233), et que M. Grimaux a démontré plus tard être le chlorure de tollylène $C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix}$ (t. XIV, p. 133), a été transformé dans le dicyanure correspondant par l'ébullition avec de l'alcool et du cyanure de potassium. Ce dicyanure a été converti ensuite en acide dicarboné. L'auteur envisage ces dérivés comme des dérivés *paraxyléniques*.

Le *dicyanure* $C^6H^4(CH^2CAz)^2$ est à peu près insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en fines aiguilles feutrées. Il cristallise par le refroidissement de ses solutions, alcoolique, éthérée ou chroformique, en belles aiguilles brillantes. Il fond à 98°. L'acide chlorhydrique concentré le convertit à chaud en acide dicarboné, et la potasse alcoolique dans l'amide correspondante.

Acide p. xylène-dicarboxylique ou *paraxylénique*

$$C^6H^4(CH^2COOH)^2.$$

— Il est peu soluble dans l'eau froide, le chloroforme, l'éther de pétrole et le sulfure de carbone, soluble dans l'eau bouillante,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1766.

dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en longues aiguilles aplaties et soyeuses, fusibles à 244° et sublimables.

Les *sels de potassium* et d'*ammonium* sont solubles dans l'eau. Le *sel de baryum* $C^6H^4(CH^2.CO^2)^2Ba+2^1/_2H^2O$ cristallise en aiguilles transparentes, solubles dans l'eau, très-peu dans l'alcool. Le *sel calcique*, à peu près aussi soluble à froid qu'à chaud, cristallise par l'évaporation de sa solution aqueuse en lamelles contenant H^2O ; l'alcool le précipite en fines aiguilles qui renferment $3H^2O$. Le *sel de cuivre* est une poudre cristalline verte, anhydre, à peu près insoluble dans l'eau. Le *sel de zinc* est amorphe, à peu près insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Le *sel d'argent* $C^6H^4(CH^2.CO^2Ag)^2$ est un précipité cristallin blanc.

L'éther éthylique $C^6H^4(CH^2.CO^2C^2H^5)^2$ et l'éther méthylique $C^6H^4(CH^2.CO^2CH^3)^2$ cristallisent dans l'alcool ou dans l'éther en lamelles nacrées ; le premier fond à 57,5-58° ; le second, à 56,5-57°.

Le *chlorure* est une huile qui distille sans décomposition.

L'*amide* $C^6H^4(CH^2.COAzH^2)^2$ est une poudre cristalline blanche, peu soluble dans la plupart des dissolvants. Elle se dépose de sa solution aqueuse bouillante en lamelles brillantes ou en aiguilles fusibles à 290°.

p. Xylène-sulfamide $C^6H^4<\begin{matrix}CH^2.CSAzH^2\\CH^2.CSAzH^2\end{matrix}$. — Elle se forme lorsqu'on chauffe à 100°, en tubes scellés, une solution alcoolique ammoniacale du cyanure, saturée d'hydrogène sulfuré ; elle se sépare en croûtes cristallines dures et jaunes. La solution acétique chaude l'abandonne en petits cristaux jaunâtres, durs, fusibles à 205-206° en se décomposant. Elle est insoluble dans la plupart des autres dissolvants. L'ébullition avec la potasse alcoolique la transforme en acide paraxylénique.

Action de l'acide sulfurique étendu sur l'hydrobenzoïne et sur l'isohydrobenzoïne. Pinacones et pinacolines ; par MM. Th. ZINCKE et BREUER (1).

MM. Forst et Zincke ont fait voir qu'il n'existe que deux alcools stilbéniques, l'hydrobenzoïne et l'isohydrobenzoïne (t. XXIV, p. 206), et que ces deux alcools fournissent les mêmes produits d'oxydation, ce qui conduit à admettre pour l'un la formule

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1769.

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CHOH \\ | \\ C^6H^5\text{-}CHOH \end{array}, \text{ et pour l'autre, } \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2 \\ | \\ C^6H^5\text{-}C(OH)^2 \end{array}$$

(t. XXV, p. 220). La déshydratation de ces alcools par l'acide sulfurique étendu a fourni à MM. Limpricht et Schwanert deux corps ayant pour composition $C^{14}H^{12}O$, et fusibles, l'un à 125°, l'autre à 95°. Ces anhydrides, en partant des formules ci-dessus, auraient pour structure

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH \\ | \quad\quad > O \\ C^6H^5\text{-}CH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2 \\ | \\ C^6H^5\text{-}CO \end{array}.$$

Mais il ne faut pas perdre de vue que l'hydrobenzoïne possède une structure analogue à celle des pinacones, caractérisées par le groupement $\begin{array}{l} =C\text{-}OH \\ | \\ =C\text{-}OH \end{array}$ et que ces pinacones éprouvent, pendant leur déshydratation, une transposition moléculaire; c'est ainsi que la pinacone ordinaire

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2C\text{-}OH \\ | \\ (CH^3)^2C\text{-}OH \end{array}$$

fournit un dérivé acétonique $(CH^3)^3C\text{-}CO\text{-}CH^3$. Il faut donc s'attendre à rencontrer dans la déshydratation de l'hydrobenzoïne une transposition analogue, remplaçant ou accompagnant la formation de l'anhydride-éther, et cette transposition pourra être due à la migration d'un des groupes C^6H^5 ou d'un des atomes d'hydrogène, de telle sorte que l'on pourra avoir

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH \\ | \quad\quad > O \\ C^6H^5\text{-}CH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^5 \\ C^6H^5 > CH\text{-}COH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CO \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{array}$$

Formation d'éther. Migration de C^6H^5. Migration de H.

Quant à l'isohydrobenzoïne, qui contient les deux OH unis au même carbone, elle ne pourrait donner que le 3e anhydride. Cette dernière formule est celle de la *désoxybenzoïne*, ainsi que l'a établi M. Radziszewski (t. XX, p. 399).

Les expériences entreprises par les auteurs ne confirment pas ces prévisions. Elles ont montré que les deux hydrobenzoïnes se déshydratent avec facilité et qu'elles donnent naissance chacune à deux composés, l'un liquide, volatil avec la vapeur d'eau; l'autre non volatil et bien cristallisé.

Le produit liquide est le même dans les deux cas et comme

l'oxydation le dédouble nettement en CO^2 et *benzophénone*, il doit avoir pour formule $(C^6H^5)^2CH-COH$, qui est celle de l'aldéhyde diphénylacétique.

Quant aux produits solides, ils sont différents. Celui fourni par l'*hydrobenzoïne* cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles brillantes, fusibles à 131-132° ; l'éther, dans lequel il est très-soluble, l'abandonne par l'évaporation en cristaux volumineux, appartenant au type orthorhombique.

Le produit solide fourni par l'isohydrobenzoïne est plus soluble que le précédent dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise dans ce dernier en beaux cristaux clinorhombiques. Il fond à 100-101°.

Ces deux produits paraissent se comporter exactement de la même manière à l'oxydation qui, du reste, s'effectue difficilement ; le bichromate et l'acide sulfurique fournissent un peu d'acide benzoïque par une ébullition prolongée ; l'acide chromique en solution acétique conduit à des produits indifférents, bien cristallisés, possédant le même point de fusion.

Les anhydrides solides de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne ne peuvent donc être, ni l'un ni l'autre, la désoxybenzoïne, et la seule formule qu'on puisse leur attribuer est $\begin{matrix} C^6H^5-CH \\ | \\ C^6H^5-CH \end{matrix}>O$; ils constituent donc des isomères physiques. La même conclusion s'étend à l'isomérie des deux hydrobenzoïnes auxquelles il faut assigner la formule commune

$$\begin{matrix} C^6H^5-CHOH \\ | \\ C^6H^5-CHOH \end{matrix}.$$

Sur quelques dérivés des acides α et β naphtoïques ; par M. O. HAUSAMANN (1).

Les acides naphtoïques α et β ont été préparés par l'action de la potasse sur les cyanures correspondants. Cette saponification s'effectue le plus facilement à l'aide d'une solution de potasse dans l'alcool amylique, puisque la réaction a lieu à la température d'ébullition de cet alcool. On chasse ensuite celui-ci par la distillation, on reprend le résidu par l'eau bouillante et on décompose

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1513 à 1523.

la solution par HCl. Enfin on purifie l'acide naphtoïque précipité par cristallisation dans l'alcool faible.

Les cyanures α et β eux-mêmes étaient obtenus par distillation d'un mélange de naphtylsulfite de potassium α et β avec du cyanure jaune et de la limaille de fer, pour rendre le mélange meilleur conducteur de la chaleur.

L'acide naphtoïque α fond à 160° ; l'acide β à 181°. L'auteur a pourtant observé une fois, pour l'acide α, le point de fusion 140° qui ne s'est pas modifié par de nouvelles cristallisations et sublimations.

Anhydrides naphtoïques. — Le seul connu est l'anhydride αα, décrit par M. Hofmann (t. X, p. 481). L'auteur a préparé les deux autres ββ et αβ par l'action des chlorures de naphtyle β et α sur le naphtoate de potassium β, à 150-160°.

L'*anhydride* $\left.\begin{matrix}\beta C^{10}H^{7}.CO\\ \beta C^{10}H^{7}.CO\end{matrix}\right\rangle O$ cristallise dans l'éther en belles lamelles, formées d'aiguilles soyeuses, fusibles à 133-134°. Il est très-soluble dans la benzine bouillante et dans l'éther bouillant, mais peu soluble à froid. L'eau bouillante le transforme lentement en acide naphtoïque et l'alcool bouillant en naphtoate d'éthyle.

L'*anhydride* $\left.\begin{matrix}\alpha\ C^{10}H^{7}.CO\\ \beta.C^{10}H^{7}.CO\end{matrix}\right\rangle O$ cristallise en fines aiguilles fusibles à 126°.

Dinaphtylacétone αβ $(C^{10}H^{7})^{2}CO$.— Cette acétone, déjà signalée par l'auteur (t. XXVI, p. 317), est soluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dépose par l'addition d'éther à sa solution chloroformique en belles lamelles soyeuses.

Bromocyanaphtalines $C^{10}H^{6}BrCAz$.— On les prépare par l'addition de brome, en qualité théorique, à la solution sulfocarbonique des cyanaphtalines α et β. On chasse l'acide bromhydrique par l'ébullition au cohoboteur ; on distille le sulfure de carbone et on lave le résidu avec de l'alcool froid. Le dérivé bromé reste sous la forme d'une poudre blanche qu'on fait ensuite cristalliser dans l'éther bouillant ou dans le chloroforme.

La *bromocyanaphtaline* α cristallise en aiguilles jaunâtres, qu'on obtient incolores par sublimation et qui fondent à 147°. Elle est soluble dans le chloroforme, la benzine, l'alcool bouillant, l'éther et l'acide acétique bouillants.

La *bromocyanaphtaline* β ressemble à l'acide benzoïque et fond à 148-149°; sa solubilité est semblable à celle de la modification α.

Acides bromonaphtoïques $C^{10}H^6Br.CO^2H$. — On les obtient par l'action de la soude alcoolique sur les cyanures précédents, à 150° en tubes scellés. On distille l'alcool, on dissout le résidu de l'eau et on précipite la solution par HCl.

L'*acide* α cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique bouillants en grains cristallins donnant de fines aiguilles par la sublimation. Il fond à 142° Il est à peu près insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, assez soluble à chaud; la benzine le dissout aisément.

Si la saponification du cyanure α a lieu à l'ébullition, et non en tubes scellés, on obtient une *naphtamide bromée* $C^{10}H^6Br.COAzH^3$ insoluble dans l'eau et cristallisable dans l'alcool bouillant en larges aiguilles fusibles à 240°.

L'*acide bromonaphtoïque* β cristallise avec l'acide α en grains cristallins sublimables en aiguilles. Il fond à 256°; ses relations de solubilité sont les mêmes que celles de l'acide α.

L'*amide* β, qui se forme par la saponification incomplète du cyanure correspondant, a été obtenu en trop petite quantité pour être étudié.

Les deux acides bromonaphtoïques ont aussi été obtenus, avec les mêmes caractères, par l'action du brome sur les naphtoates d'argent, d'après la méthode de M. Peligot pour préparer l'acide bromobenzoïque (1), ainsi que par l'action du brome et de l'eau ou du brome, en solution acétique, sur les acides naphtoïques.

Bromonaphtoates de potassium. — Le sel α est amorphe, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Le sel β, également amorphe, est moins soluble que le sel α. Le premier renferme $^1/_2$ H^2O; le second, 2 $^1/_2$ H^2O.

Sel de calcium. — Le sel α $(C^{10}H^6Br.CO^2)^2$ Ca+$1^1/_2$ H^2O est en grains cristallins, solubles dans 66,5 parties d'eau à 70°.

Le sel β, avec $3H^2O$, est en mamelons cristallins, qui exigent 000 parties d'eau à 20° pour se dissoudre.

Sel de baryum. — Le sel α $(C^{10}H^6BrCO^2)^2Ba + 3H^2O$, cristalise en belles aiguilles blanches solubles dans 50 parties d'eau à 25°.

(1) *Voyez* Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, t. III, p. 230.

Le sel β cristallise de même, avec $3H^2O$, et exige 4,300 parties d'eau à 21° pour se dissoudre.

Acide α tribromonaphtoïque $C^{10}H^4Br^3COOH$.— Il a été obtenu par l'action d'un peu plus de 3 molécules de brome, contenant de l'iode, sur l'acide β naphtoïque, en chauffant finalement à 350° Le produit brut de la réaction, qui renferme des produits de décomposition, notamment des naphtalines bromées, a été traité par l'ammoniaque bouillante étendue. Ce traitement est très-pénible à cause du peu de solubilité du sel ammoniacal (ainsi que du sel sodique ou potassique), même à l'ébullition. Le sel ammoniacal cristallise par le refroidissement en belles aiguilles soyeuses. L'acide libre ne se dissout que difficilement à froid dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, il est plus soluble à l'ébullition et se dépose par le refroidissement en petits grains blancs. Il est à peu près insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans les alcalis, surtout si ceux-ci sont en excès. Il fond à 269-270° et se sublime en fines aiguilles.

Les sels d'ammonium, de sodium et de potassium cristallisent en belles aiguilles ou en lamelles, presque insolubles à froid, très-peu solubles à l'ébullition.

Le *sel de baryum* $(C^{10}H^4Br^3CO^2)^2Ba$ est une poudre blanche insoluble dans l'eau.

Acides tétrabromonaphtoïques α et β. — Ils ont été obtenus, comme l'acide précédent, en employant 4 à 5 molécules de brome. Il se forme beaucoup de produits secondaires de décomposition.

L'acide α $C^{10}H^3Br^4COOH$ forme de petits grains cristallins, fusibles à 239° et se sublime en faisceaux de fines aiguilles. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans les alcalis. Son meilleur dissolvant est l'acide acétique glacial.

L'acide β cristallise dans l'acide acétique en cristaux grenus, fusibles à 259-260°; il est sublimable en fines aiguilles, mais non sans se décomposer en partie. Sa solubilité est la même que celle de l'acide α.

Le *sel de baryum* β, $(C^{10}H^3Br^4CO^2)^2Ba$ est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, anhydre à 120°.

Sur la formation simultanée de deux trioxyanthraquinones et sur la synthèse d'un nouvel isomère de la purpurine ; par M. A. ROSENSTIEHL (1).

Les travaux de Runge et de Kuhlmann mentionnent dans la garance une matière teignant en jaune orange. M. Schutzenberger a trouvé une matière analogue dans la purpurine commerciale et l'auteur lui-même en a signalé la présence parmi les produits de réduction de la pseudopurpurine. Quoique ne possédant que quelques grammes de cette matière, il a pu la caractériser comme un mélange de purpuroxanthine et d'une nouvelle matière colorante jaune.

Quand on traite la pseudopurpurine par l'eau bouillante (*voir* t. XXII, p. 572), elle perd un atome d'oxygène et se transforme en purpurine hydratée et en une petite quantité de ce corps jaune, qui reste en partie dissous dans l'eau, en partie adhérent à la purpurine. On arrive à un résultat analogue lorsqu'on abandonne à elle-même une solution alcaline de pseudopurpurine ; sa couleur passe au rouge et elle contient alors de la purpurine et le corps jaune ; par une exposition prolongée à l'air, la première est détruite, tandis que la seconde résiste. Mais dans ce cas, comme dans le premier, le rendement est toujours très-faible.

La séparation de la purpurine et du corps jaune réussit par deux moyens : le premier consiste à détruire la purpurine, en solution alcaline, par le permanganate de potassium ; le second est basé sur la propriété que possède la purpurine de s'unir par voie de teinture à l'oxyde de fer, auquel le corps jaune ne se combine que difficilement.

On dissout le produit dans l'alcool aqueux et on le traite d'abord par l'oxyde ferrique qui enlève la purpurine, puis par l'alumine qui laisse la pseudopurpurine et qui se combine à la matière colorante jaune. On met ensuite celle-ci en liberté par un acide. C'est un isomère de la purpurine $C^{14}H^{8}O^{5}$, et la cinquième trioxyanthraquinone ; l'auteur la désigne par ε, la cinquième lettre de l'alphabet.

La *purpurine* ε forme une poudre légère, d'un jaune orangé, commençant à fondre à 180° et se sublimant à une température

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 827.

plus élevée. Elle est plus soluble dans l'eau que les autres matières colorantes de la garance. Elle est très-soluble dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine et le chloroforme. L'acide sulfurique concentrée la dissout et l'abandonne de nouveau par l'addition d'eau. La solution alcaline présente une couleur rouge intermédiaire entre celles de la purpurine et de la purpuroxanthine. Les laques de chaux et de baryte sont fort peu solubles dans l'eau bouillante : l'eau alunée la dissout à chaud avec une couleur jaune orangé, sans fluorescence, et l'abandonne presque entièrement par le refroidissement. Elle teint les mordants d'alumine en orange 3 ou 4 des tables chromatiques de M. Chevreul. Cette couleur ne résiste pas à l'avivage. Elle ne teint pas les mordants de fer.

Relation de la purpurine ε avec les autres matières de la garance. — Le phosphore enlève un atome d'oxygène à la purpurine ε en solution alcaline, et la transforme en purpuroxanthine.

L'ébullition de sa solution alcaline lui fait éprouver une transformation moléculaire et la convertit en purpurine ordinaire.

Préparation de la purpurine ε. — Utilisant la résistance que la purpurine ε oppose, en solutiou alcaline, à l'action des oxydants, l'auteur a réussi à l'obtenir en traitant la purpuroxanthine à froid par une solution aqueuse de manganate de potassium.

En résumé, la tétroxyanthraquinone ou pseudopurpurine $C^{14}H^4(OH)^4O^2$ perd facilement un atome d'oxygène et donne naissance à deux trioxyanthraquinones $C^{14}H^5(OH)^3O^2$, l'une teignant les mordants d'alumine en rouge, l'autre en orange. L'une et l'autre fournissent la purpuroxanthine $C^{14}H^6(OH)^2O^2$ par réduction.

Recherches sur la bétuline ; par M. V. HAUSMANN (1).

Pour retirer la bétuline de l'écorce de bouleau, on fait bouillir cette écorce avec vingt fois son poids d'alcool à 90 centièmes, après l'avoir épuisée par l'eau bouillante. La décoction alcoolique bouillante est additionnée d'une solution alcoolique d'acétate neutre de plomb, maintenue encore quelque temps en ébullition, puis filtrée bouillante. Le liquide filtré, débarrassé de l'excès de

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 368.

plomb par le carbonate ammonique, se prend par le refroidissement en une bouillie cristalline qu'on exprime et qu'on sèche. On traite le produit sec par une quantité d'éther insuffisante pour le dissoudre, puis on le fait de nouveau cristalliser dans l'alcool bouillant.

La bétuline pure se présente en prismes déliés incolores, réunis en masses asbestoïdes, fusibles, sans odeur ni saveur. Elle fond à 250° (à 258° corrigé) et se sublime en longues aiguilles extrêmement ténues, mais en se décomposant en partie. Elle est un peu volatile avec la vapeur d'eau. Elle est insoluble dans l'eau, qui ne la mouille que difficilement. Elle exige pour se dissoudre 148^{p},5 d'alcool froid à 98 cent. et 23^{p},4 d'alcool bouillant; elle se dissout dans 250^{p},5 d'éther froid et dans 32^{p},5 d'éther bouillant; dans 113^{p} de chloroforme froid et dans 20^{p} de chloroforme bouillant; dans 417^{p} de benzine froide et dans 32^{p},3 de benzine bouillante. Elle est soluble dans l'acide acétique et dans l'essence de térébenthine, fort peu dans l'essence de pétrole et dans le sulfure de carbone.

La composition de la bétuline est exprimée par la formule $C^{12}H^{20}O$, qu'il faut tripler et écrire $C^{36}H^{60}O^{3}$, en raison de ses dérivés.

L'acide sulfurique concentré dissout la bétuline à froid, et l'eau en sépare alors un produit résineux, fusible à 60-62°, soluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool et dans la potasse. A chaud la bétuline est détruite. L'acide chlorhydrique concentré agit à 180° à peu près comme l'acide sulfurique froid.

L'acide iodhydrique concentré transforme la bétuline à 125° en produits résineux accompagnés d'un corps cristallisable dans l'alcool bouillant en prismes incolores, fusibles à 196°; ce corps est exempt d'iode; il a donné à l'analyse 83,4 de carbone et 11,07 à 11,36 d'hydrogène, mais il ne paraissait pas très-pur.

La potasse, même à 130° en solution alcoolique, est sans action sur la bétuline. Le sodium est sans action sur sa solution benzinique. Le brome et l'iode fournissent des produits très-altérables, d'addition et de substitution.

Soumise à la distillation sèche, la bétuline donne 86 % d'un produit huileux, doué d'une forte odeur de cuir de Russie (1) et

(1) C'est au goudron de bouleau que le cuir de Russie doit son odeur caractéristique.

donnant par la distillation fractionnée des produits passant de 80 à 200° et une huile épaisse passant à 243°, qui paraît être un anhydride de la bétuline, $C^{36}H^{56}O$; densité = 0,951.

Diacétyle-bétuline.—Lorsqu'on chauffe à 125° la bétuline avec de l'anhydride acétique, on obtient un produit résineux qui, traité par l'éther froid, laisse un résidu blanc, soluble dans l'éther bouillant et s'en déposant par le refroidissement en prismes incolores qui ont pour composition $C^{40}H^{64}O^{5}=C^{36}H^{58}O^{3}$ $(C^{2}H^{3}O)^{2}$. Ce corps fond à 217° (corr. à 223°), est très-soluble dans la benzine, peu soluble dans l'éther et très-peu dans l'alcool.

Acide bétulinamarique. — L'acide nitrique de 1,51 de densité dissout la bituline ; la solution évaporée à sec laisse un résidu presque entièrement insoluble dans l'eau et qui, purifié par dissolution dans un alcali et précipitation par un acide, a pour composition $C^{36}H^{32}O^{16}$; ce corps se transforme à 110° en anhydride $C^{36}H^{48}O^{14}$. C'est un acide à saveur amère, très-peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique cependant une couleur jaune et une réaction acide. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout à chaud dans l'acide nitrique de 1,31 densité et se dépose à l'état cristallin par le refroidissement. L'anhydride fond à 185° (corrigé), mais en se décomposant.

L'acide bétulinamarique donne des sels qui ont pour formule $C^{36}H^{48}O^{16}R'^{4}$ et son anhydride en donne d'autres qui renferment $C^{36}H^{40}O^{12}R'^{4}$. On obtient ces derniers en partant du sel potassique ; on évapore à sec une solution aqueuse d'acide bétulinamarique additionnée de carbonate de potassium, on reprend par l'alcool fort, et on évapore de nouveau à sec la liqueur filtrée.

Sels de l'acide bétulinamarique. Le sel de calcium $C^{36}H^{48}O^{16}Ca^{2}$ est un précipité jaunâtre, ainsi que le sel de plomb $C^{36}H^{48}O^{16}Pb^{2}$. Le sel de cuivre est un précipité vert qui renferme $C^{36}H^{48}O^{16}Cu^{2}$.

Sels de l'anhydride. — *Sel de potassium* $C^{36}H^{40}O^{12}K^{4}$; masse hygroscopique, jaune brun.

Sel de plomb $C^{36}H^{40}O^{12}Pb^{2}$. — Précipité jaunâtre.

Sel de baryum $C^{36}H^{40}O^{12}Ba^{2}$. — Précipité jaunâtre, ainsi que le *sel de calcium*.

La solution alcoolique d'acide bétulinamarique, saturée d'acide chlorhydrique, chauffée à 120° en tubes scellés, puis distillée à sec, laisse un résidu fusible à 119°, qui a pour composition $C^{44}H^{64}O^{14}$, soit $C^{36}H^{44}O^{14}(C^{2}H^{5})^{4}$. Cette formule est celle de l'éther d'un anhydride de l'acide bétulinamarique.

Acide bétulique $C^{36}H^{54}O^{6}$. — On obtient ce produit moins avancé d'oxydation en traitant la solution acétique de bétuline, à une douce chaleur, par l'acide chromique, précipitant par l'eau et purifiant le produit par des dissolutions de la potasse et des précipitations par un acide. C'est une poudre blanche fusible à 200° (corrigé), mais en se colorant. L'acide bétulique paraît être tribasique. Le sel de plomb, obtenu en précipitant la solution alcoolique par l'acétate de plomb, est un sel amorphe, blanc, renfermant $(C^{36}H^{51}O^{6})^{2}Pb^{3}$.

Sur l'acide photosantonique; par M. Fausto SESTINI (1).

L'auteur a signalé en 1865 un composé qu'il a nommé *photosantonine,* et qui s'obtient lorsqu'on expose aux rayons directs du soleil, pendant 30 à 40 jours, une solution de 2 % de santonine dans l'alcool à 65 centièmes. Il a reconnu que cette photosantonine est l'éther diéthylique d'un acide isomérique de l'acide santonique, l'*acide photosantonique*. Cet éther se forme directement par l'action de l'alcool sur l'anhydride santonique ou santonine :

$$C^{15}H^{8}O^{3}+2C^{2}H^{5}.OH=C^{15}H^{18}(C^{2}H^{5})^{2}O^{4}+H^{2}O$$

Une solution de santonine dans l'alcool absolu ne fournit que des produits résineux, qui se forment du reste aussi lorsqu'on emploie de l'alcool aqueux. Pour retirer la photosantonine de la solution, on étend celle-ci de 6 à 8 fois son volume d'eau contenant 4 % de carbonate de sodium. Le mélange laiteux, exposé à basse température, laisse déposer des tables nacrées qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool éthéré.

Ce produit fournit l'acide photosantonique par saponification ; mais on peut obtenir directement cet acide par l'insolation, durant 30 à 40 jours, d'une solution acétique de 7 % de santonine (acide acétique à 80 centièmes), puis précipitant par l'eau et faisant cristalliser dans l'alcool éthéré.

L'acide acétique est sans action sur la santonine à 100° dans l'obscurité.

L'insolation d'une solution de santonine dans les alcalis aqueux, produit aussi de petites quantités d'acide photosantonique.

L'acide photosantonique $C^{15}H^{20}O^{4}+H^{2}O$ forme des prismes trimétriques très-peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1639. — Corresp. italienne

l'alcool, l'éther et le chloroforme. Ses cristaux perdent leur eau à 100°. Chauffés à 125-130°, ils fondent, puis redeviennent solides en perdant de nouveau de l'eau; l'acide ainsi déshydraté fond à 153°. L'acide anhydre est un peu moins soluble que l'acide aqueux. L'acide déshydraté cristallise dans les dissolvants anhydres en aiguilles soyeuses. Celles-ci prennent facilement 1 molécule d'eau. Ses solutions décomposent à chaud les carbonates alcalins et donnent des sels incristallisables, très-solubles dans l'alcool.

Le photosantonate diéthylique ou photosantonine peut être obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le photosantonate d'argent. Il cristallise en grandes lames fusibles à 67-68°. Il se dissout dans l'acide azotique et l'eau le sépare sans altération de cette solution; si cette addition d'eau a lieu après quelques jours, c'est de l'acide photosantonique qui se sépare.

Le photosantonate diméthylique s'obtient comme l'éther éthylique et est également cristallin.

Sur l'acide santonique et ses dérivés; par M. CANNIZZARO (1).

M. Sestini ayant reconnu que l'acide photosantonique est bibasique, l'auteur a cru devoir déterminer la basicité de son isomère, l'acide santonique. Ce dernier acide, dissous dans l'alcool méthylique et traité à 100° par 4 molécules de potasse et un excès d'iodure de potassium, a fourni le *santonate monométhylique* $C^{15}H^{19}(CH^3)O^4$. Cet éther, qu'on obtient aussi par l'action de l'iodure de méthyle sur le santonate monosodique, cristallise dans l'éther en aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 86°.

Acide hydrosantonique $C^{15}H^{22}O^4$. — Ce produit d'addition se forme par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution d'acide santonique. On le précipite par l'acide chlorhydrique et on le fait cristalliser dans l'éther. Il forme des cristaux trimétriques incolores, fusibles à 170°, mais en se décomposant. Tandis que la solution alcoolique d'acide santonique est lévogyre, celle de l'acide hydrosantonique possède un pouvoir rotatoire de 4°,5 à droite, pour le rayon jaune et pour une longueur de 100mm. L'acide hydrosantonique décompose à chaud les carbonates alcalins et donne des sels cristallisables :

$$C^{15}H^{21}KO^4+2H^2O \quad \text{et} \quad C^{15}H^{21}NaO^4+3H^2O.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1690. — Corresp. italienne.

Les chlorures d'acétyle et de benzoyle agissent sur l'acide hydrosantonique en donnant l'*acétylhydrosantonide* $C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^3$ et la *benzoylhydrosantonide* $C^{15}H^{19}(C^7H^5O)O^3$, qui sont des combinaisons insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et cristallisables. La première fond à 204°,5 ; la seconde, à 156-157°. L'eau bouillante ne les décompose pas ; le dérivé acétylé n'est même décomposé que difficilement par la potasse. Chauffées à 120° avec de l'ammoniaque alcoolique, elles donnent l'*hydrosantonamide* $C^{15}H^{21}(AzH^2)O^3$, en même temps que de l'acétamide ou de la benzamide ; on enlève ces dernières par l'éther et on fait cristalliser l'hydrosantonamide dans l'alcool. Elle fond, en se décomposant, à 190°.

L'hydrosantonate de sodium donne, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc très-altérable à la lumière. Si l'on chauffe, il se sépare de l'argent métallique. Si l'on continue l'ébullition, en neutralisant de temps en temps par un alcali, qu'on ajoute finalement en excès, pour précipiter l'argent non réduit, on obtient un acide qui se précipite par l'addition d'acide azotique et qui est isomère avec les acides santonique et photosantonique. L'auteur le nomme *acide métasantonique*. Cet acide se sépare de l'éther ou de l'alcool éthéré en cristaux brillants, qui fondent entre 161 et 167°, en se décomposant. Il est monobasique et son sel d'argent renferme $C^{15}H^{19}AgO^4$; ses sels alcalins sont incristallisables. Il possède un pouvoir rotatoire lévogyre beaucoup plus fort que l'acide santonique dans des conditions identiques ; ce pouvoir rotatoire varie avec la nature du dissolvant.

Sur l'apiol; par M. E. von GERICHTEN (1).

Dans la distillation des graines de persil avec l'eau, on obtient, entre autres produits, un corps cristallisé en fines aiguilles, le *camphre de persil* ou *apiol* (MM. Homolle et Joret donnent le nom d'apiol à un mélange oléagineux obtenu en traitant les semences de persil par la litharge, l'alcool et l'éther; l'auteur réserve ce nom au produit ci-dessus).

On obtient aussi l'apiol en épuisant les graines de persil par l'alcool et traitant l'extrait alcoolique par l'éther, qui dissout l'apiol et laisse l'apiine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1477.

L'apiol cristallise en longues aiguilles blanches, fragiles, fusibles à 30° et distillant vers 300°; densité = 1,015. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Fondu, il reste pendant des semaines en surfusion. Lindenborn lui assigne la formule $C^{12}H^{14}O^{4}$. Son oxydation par l'acide nitrique donne, d'après cet auteur, de l'acide oxalique et un corps résineux nitré, mais pas d'acide picrique. Suivant Rump, il se forme ainsi de l'acide picrique, et suivant Th. Martius, il ne se produirait ni acide picrique ni acide oxalique. L'acide sulfurique dissout l'apiol avec une couleur rouge; l'eau précipite de cette solution un corps brun dont la solution alcaline est d'abord d'un bleu vert, puis brune.

Une ébullition prolongée de l'apiol avec la potasse alcoolique le transforme en un corps qui se précipite par l'addition d'eau en lamelles rhombiques nacrées, fusibles à 53°,5 et se concrétant à 46°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, donnant par l'acide chromique et par le permanganate de potassium des dérivés cristallisables qui n'ont pas été étudiés. Ces lamelles renferment 64,9 à 65,8 % de carbone et 5,4 à 5,6 d'hydrogène. L'oxydation, par l'acide nitrique, fournit une solution jaune d'où l'eau précipite des flocons cristallins jaunâtres.

Les eaux-mères alcooliques des lamelles précédentes fournissent de longues aiguilles jaunes et brillantes, à peu près insolubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 114°. La potasse dissout ce composé avec une coloration rouge pourpre, et l'acide carbonique le précipite de nouveau en flocons jaunes. L'amalgame de sodium décolore la solution rouge.

Sur les sels de pilocarpine; par M. W. GERRARD (1).

L'azotate de pilocarpine est soluble dans l'eau; l'alcool bouillant le dissout aisément, mais à froid, il n'en garde qu'une petite quantité; ce sel s'en sépare en houppes cristallines, d'un blanc de neige. Il est insoluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme.

Le chlorhydrate de pilocarpine est soluble dans l'eau, l'alcool

(1) *Pharmaceutical Journal*, septembre 1876.

et le chloroforme, insoluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

Le phosphate est soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en grande partie par le refroidissement en tables brillantes ; il est insoluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone.

L'acétate est insoluble dans le sulfure de carbone, soluble dans les autres véhicules. Il en est de même du bromhydrate.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Borax exploité en Californie; par M. Emile DURAND (1).

Le borax, le borate de chaux et tous les principaux composés de l'acide borique ont été découverts en Californie sur une grande étendue de terrain, qui paraît former une zone assez régulière dans les terrains volcaniques anciens qui entourent la Sierra-Nevada, au nord et à l'est. Le borate de chaux se trouve en bande continue dans les falaises des côtes de l'Orégon. Le borax a été trouvé d'abord dans un petit lac de 75 hectares (Borax-Lake), au sud de grandes masses d'eaux douces entourées de roches volcaniques où existent des dépôts de soufre et de mercure et non loin des Geysers de Californie.

Le borax forme sur le sol des efflorescences en très-petits cristaux comme de la neige séchée, étalés en une couche superficielle qui atteint quelquefois jusqu'à 30 centimètres d'épaisseur. Ce sel a un goût légèrement sucré qui disparaît au raffinage. Il est ramassé sur le sol avec la pelle de terrassier rendue tranchante sur le bord pour couper les herbes salines qui poussent sur ce sol en grande quantité.

Le sel, recueilli en tas, est amené sur une plate-forme placée au-dessus de grandes cuves en bois dont la capacité est de 14 mètres cubes, contenant de l'eau chauffée à l'ébullition par un jet de vapeur. Le borax est jeté dans ces cuves jusqu'à ce que la dissolution marque 28° à l'aréomètre. Elle serait trop concentrée pour du borax pur, mais les cuves contiennent des

(1) *Société d'Encouragement*, séance du 9 février 1877.

sels divers, de la boue, du borate de chaux en suspension : ce dernier sel est quelquefois en filaments fins qui se séparent lentement et qui rendent l'ébullition irrégulière, en causant des projections dont le volume est quelquefois de plusieurs mètres cubes.

Lorsque la dissolution contient beaucoup de carbonate de soude, ce sel s'oppose à l'ébullition et diminue le rendement.

Lorsque la dissolution est convenablement concentrée, on enlève à la surface une grande quantité d'herbes flottantes et on écoule le liquide dans des cristallisoirs en s'appliquant à avoir les liqueurs les plus claires possibles.

Les cristallisoirs sont de grandes cuves de 3 mètres sur 1 mètre et 2 mètres de hauteur. Le liquide s'y refroidit lentement jusqu'à 25 degrés, ce qui dure de 6 à 10 jours, et lorsque la température y descend au-dessous de 28°, on surveille la cristallisation pour enlever les eaux-mères avant que le sulfate de soude ne se dépose.

Les boues s'écoulent avec les eaux-mères; elles contiennent de nombreux cristaux de borax soit en forme d'octaèdres, soit en herborescences cristallines; on les trie, on les lave avec les eaux-mères d'une cuve suivante et on les garde pour être raffinés.

Le lavage et le nettoyage des cristallisoirs est pénible, délicat, et nuisible à la santé des ouvriers. Il y a au fond des cristallisoirs une couche de borax de $0^m,15$ environ qu'il faut enlever à la pioche. La présence du borate de chaux fait adhérer les cristaux aux parois des cristallisoirs et complique l'opération.

Le sel est mis ensuite à sécher sur des plates-formes, et au bout de 4 à 5 jours il est mis en sacs de 75 kilogrammes.

Le borax ainsi obtenu appartient à deux variétés : les premiers cristaux durs déposés sont octaédriques; ceux qui sont dans les boues ont la même forme. Dans les dépôts ils sont ensuite recouverts par du sel prismatique. Le borax ordinaire est en masses cristallines lenticulaires ayant l'apparence du *Tinkal*.

Outre le borax, on a essayé d'exploiter le borate de chaux (hayesine ou ulexite), qui est plus abondant et qu'on trouve, soit en croûtes, soit en boules de grosseur variable. Il peut remplacer le borax dans une foule d'usages. Malheureusement l'industrie, surtout en France, ne l'a pas encore adopté. La crypto-

morphite pure qu'on trouve dans les falaises près de la frontière de l'Orégon a aussi été exploitée, mais peu, et on ne l'emploie que comme fondant dans une raffinerie d'or et d'argent.

On a essayé d'extraire l'acide borique de ces divers sels, mais ce travail n'était pas rémunérateur dans un pays dépourvu de ressources.

Le résultat de cette découverte et de ces exploitations a été une grande baisse du prix du borax, et la cessation du monopole qu'avaient les produits de Toscane. Maintenant on est assuré d'avoir des quantités indéfinies de borax et de borate de chaux en Californie, malgré la perte énorme que les circonstances locales obligent à faire ; car on n'exploite que les sels qui contiennent plus de 50 °/₀ et on ne recueille que 30 °/₀ de la quantité que contiennent les sels qu'on exploite. On peut cependant évaluer à 200 tonnes par mois la production des deux États de Nevada et de Californie.

Machine à glace par l'acide sulfureux ; par M. R. PICTET (1).

Le froid artificiel est produit par l'expansion de la vapeur d'un liquide très-volatil, qui est ensuite reprise par une pompe et condensée de nouveau ; un courant d'eau froide absorbe et enlève la chaleur produite par cette condensation ; toutes les machines connues sont fondées sur ce principe. Dans les unes, on se sert de la dilatation rapide d'un air comprimé, dans d'autres on emploie des liquides volatils, tels que l'ammoniaque ou différents éthers éthylique, méthylique, etc. M. Raoul Pictet, après une étude attentive des propriétés de l'acide sulfureux anhydre, a trouvé qu'il y avait un grand avantage à se servir de ce liquide.

Cette étude a montré que l'acide sulfureux anhydre était liquide à la pression ordinaire, à une température de — 12° jusqu'à + 10° sa pression était de 1 ½ atmosphère, et à 25°, de 3 ¼ atmosphères, enfin qu'il ne donnait pas de pression supérieure à 4 ½ atmosphères à 34° ; elle a fait connaître qu'il n'attaquait nullement les métaux quand il était pur. Il n'exigeait aucun graissage du piston de la pompe de condensation ; il présentait donc la plus grande somme d'avantages, et permettait

(1) *Société d'Encouragement*, séance du 23 février 1877.

d'agir avec des pressions moindres que celles des machines à ammoniaque ou à éther ; mais, avant tout, on devait chercher le moyen d'obtenir ce liquide en grande quantité et à bas prix.

Le procédé employé dans les laboratoires, fondé sur la décomposition de l'acide sulfurique par des rognures de cuivre, était beaucoup trop cher pour être employé en grand. M. R. Pictet s'est servi de la décomposition de l'acide sulfurique par le soufre lui-même. Un lit de soufre est placé dans une cornue en fonte, et un filet d'acide sulfurique, versé dans la cornue, tombe sur cette couche de soufre chauffée à 400°. L'acide sulfurique est décomposé, et il y a production abondante de gaz sulfureux ; mais ce gaz est impur et doit être débarrassé de la vapeur d'eau, de l'acide sulfurique et du soufre qu'il entraîne. Pour cela on le fait passer dans un appareil où il trouve, dans divers vases, de l'acide sulfurique concentré ; il traverse ensuite des filtres en coton qui retiennent les dernières parcelles de soufre entraînées, puis, enfin, il arrive à un vase refroidi à 10° et au-dessous, dans lequel il se condense et se liquéfie. Dans cet état il est pur, anhydre, et peut être conservé dans des vases métalliques : on le met dans des bombonnes en cuivre pour l'expédier en Amérique ou en Égypte, où des machines à glace fonctionnent régulièrement.

La machine à produire le froid est très-simple et se compose de trois parties :

Le *réfrigérant*, cuve en tôle dans laquelle sont disposées les bâches qui contiennent l'eau à congeler. Elle contient un système tubulaire placé horizontalement, dans lequel le gaz sulfureux se volatilise, et elle est remplie par un liquide incongelable, de l'eau salée ou une solution de glycérine, qui est agité et qui transmet le froid du système tubulaire aux bâches de congélation.

Le *condenseur* est un appareil tubulaire semblable à celui du réfrigérant, à l'extérieur duquel circule un courant d'eau froide, pour enlever continuellement la chaleur produite par la condensation du gaz opérée par la pompe à double effet.

Enfin cette *pompe à double effet*, actionnée par un moteur à vapeur, comprime le gaz, le réduit à l'état liquide et l'envoie au réservoir d'où il était sorti.

Le prix de revient de la glace est des plus minimes et ne dépasse guère un centime par kilogramme.

Sur les eaux d'égouts de Paris ; par M. Ch. LAUTH (1).

Les eaux mises en expérience avaient été puisées au siphon du pont de l'Alma et dans le collecteur de la Pépinière ; ces eaux mélangées représentent la moyenne du grand collecteur. Elles renfermaient par mètre cube :

Matières en suspension		1242 grammes.
Matières en dissolution		682
Azote ammoniacal		6,88
Azote nitrique		1,90
Azote organique	partie insoluble	14,00
	partie soluble	18,64
Azote total (dosé par volumes)		35
Matières organiques, y compris l'azote		660

Ces eaux, peu colorées et inodores au début, s'altèrent rapidement. Au bout de 10 à 20 jours, elles sont en pleine putréfaction ; elles sont devenues noires et infectes. Cette altération est due aux matières en suspension, car l'eau filtrée a pu être conservée deux mois sans altération. Elle se produit dans des flacons bouchés et est évidemment du même ordre que celle qui a lieu au fond de la Seine.

Épuration par l'air. — Lorsqu'on fait barbotter de l'air dans les eaux d'égout, ses propriétés et sa composition se modifient : *l'eau saturée d'air n'est plus putrescible ;* elle est encore limpide et inodore après deux mois.

L'azote des parties insolubles diminue ; l'azote des parties solubles augmente de la même quantité ; il ne se forme pas de nitrates, et la quantité d'ammoniaque augmente considérablement.

	Azote insoluble.	Azote soluble.	Azote nitrique.	Azote ammoniac.
Avant l'aération....	14,70	20,65	1,175	8,4
Après —	8,05	26,95	1,122	14,0

Épuration par la chaux. — Voici les modifications qu'apporte ce traitement, recommandé il y a longtemps, dans la distribution de l'azote :

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1007.

	Azote insoluble.	Azote soluble.	Azote nitrique.	Ammon.
Eau sans traitement.....	14,70	20,65	1,17	8,10
Eau traitée par la chaux.....	10,15	25,55	2,60	18,20
Eau traitée par la chaux et l'air.	6,65	28,87	2,12	21,35

L'eau traitée par la chaux est inodore et incolore après deux mois.

Examen microscopique. *Eau à l'abri de l'air.* — Dès les premières heures, on remarque à la surface des bactéries, quelques vibrions et quelques monades ; le dépôt ne contient pas trace d'êtres animés. Après 2 jours la surface présente une pellicule à bactéries et les monades abondent. Au 4e jour, apparaissent les verticelles et de gros infusoires ciliés en même temps que des algues. Vers le 7e jour, l'eau devient nauséabonde, noire et recouverte d'une pellicule épaisse semblant renfermer des infusoires ankystés et de nombreux débris d'algues mortes et noircies. Après 4 à 5 semaines, toute trace de vie a à peu près disparu.

Eau traitée par la chaux. — Absence d'animaux et de végétaux.

Eau aérée. — La vie y est des plus active ; les algues et les infusoires s'y développent en grand nombre, pour disparaître au bout de quelques semaines. Pas d'odeur nauséabonde et l'eau reste claire.

Conclusion. — La putréfaction sulfhydrique des eaux d'égout peut être évitée soit par l'addition de chaux, soit *par la simple aération*, circonstance qui pourra être utilisée pour leur assainissement.

Étude optique de différents moûts et vins; méthode pour reconnaître le galilisage des vins par le glucose; par **M. C. NEUBAUER** (1).

Les moûts et les vins qui ont servi aux études de l'auteur provenaient, à quelques exceptions près, des vignes des bords du Rhin, et spécialement de la région qui renferme presque tous les grands crus de l'ex-duché de Nassau.

L'auteur confirme d'abord ce fait, connu depuis longtemps, que tous les glucoses du commerce renferment une forte portion

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xv, p. 188.

de substances non fermentescibles, comme le montrent les deux analyses suivantes :

	E. Schmidt (moyen. de 6 anal.)	C. Neubauer (moyen. de 13 anal.)
Glucose fermentescible.....	70,1	61,08
Substances non fermentescibles..	16,5	20,54
Cendres.....	—	0,34
Eau.....	13,4	18,04
	100,0	100,00

Ces substances non fermentescibles ne semblent renfermer ni gomme, ni dextrine ; elles sont douées d'un pouvoir rotatoire à droite plus fort que celui du glucose ; l'acétate de plomb ne les précipite pas. L'auteur les a dédoublées en une partie insoluble dans l'alcool concentré et une partie soluble, qu'il a débarrassées toutes deux des substances cristalloïdes au moyen de la dialyse. Ainsi purifiés, ces corps ne constituent probablement pas des espèces chimiques; l'auteur en continue, du reste, l'étude : ils se présentent sous la forme de sirops incolores, nullement sucrés, ne réduisant que très-faiblement la liqueur de Fehling et n'entrant pas en fermentation après addition de levûre; l'alcool n'en précipite pas de dextrine.

Ces sirops renferment encore une forte proportion d'eau ; leur pouvoir rotatoire, rapporté à la substance sèche, est de $[\alpha]j=78°$ pour la partie soluble dans l'alcool, et de 93°,5 pour la partie insoluble dans l'alcool fort, celui du glucose étant de 56°. Maintenues au bain-marie pendant longtemps avec de l'acide sulfurique étendu, les deux substances non fermentescibles se transforment en glucose pour la majeure partie, sinon complétement.

L'auteur aborde ensuite la question de savoir si le moût de raisin contient du sucre de canne, et si le glucose et le levulose s'y trouvent dans les mêmes proportions que dans le sucre interverti. Il examine si le pouvoir rotatoire du moût change sous l'influence de l'acide chlorhydrique; mais les différences observées, variant entre — 0°,36 et + 0°,12, il ne peut résoudre avec certitude le premier point; mais il ressort de ses expériences que le moût ne peut renfermer que de très-faibles quantités de sucre de canne. En second lieu, il a déterminé directement, par la liqueur de Fehling, la quantité de sucre réducteur que renferme le moût, et il compare ce chiffre avec la teneur qu'on peut calculer d'après le pouvoir rotatoire du moût, en supposant que tout le

sucre réducteur soit formé de sucre interverti. En faisant e cul pour 19 échantillons de moût, le dernier chiffre était to supérieur au premier, suivant les cas, de 0,60 à 5,33 °/₀. semble indiquer que le moût renferme un petit excès de lévogyre (lévulose). Comme le pouvoir rotatoire du sucre verti varie considérablement avec la température, ce genre périences présente une certaine incertitude, et l'auteur, av conclure, se propose d'examiner un plus grand nombre d'é tillons.

Pendant la fermentation, le pouvoir rotatoire lévogyre di peu à peu et fait place, à la fin, à une légère déviation à qui ne s'élève pas à plus de 0°,1 à 0°,2 pour une colonne de

Ce qui vient d'être dit en dernier lieu ne s'applique qu'a moyens; les vins des grands crus du Rhin, récoltés pend meilleures années, vins qui se vendent au prix énorme d 30 marcs (18 fr. 75 à 37 fr. 50) la bouteille, possèdent le pouvoir lévogyre. L'auteur a examiné 15 échantillons une origine parfaitement authentique et provenant des c Johannisberg, Rüdesheim, Rauenthal, Deidesheim, etc. Ce étant peu connus chez nous, il est peut-être utile de don leur composition rapportée à 100 parties; la déviation impriment au plan de polarisation a été déterminée dans u de 200mm avec l'appareil de Wild.

Composition de plusieurs grands vins du Rhin.

ANNÉE.	CRU.	DÉVIATION à gauche.	TENEUR en sucre réducteur.	EXTRAIT total.	ALCOOL en volumes.	ACIDE LIBRE.	MATIÈRES minérales.	
1874	Deidesheim.....	—3°,8	4,27	6,84	8,73	0,66	0,22	1,
1874	—	12,9	8,83	14,33	9,50	0,67	0,41	1,
1874	—	8,3	5,71	9,46	9,95	0,68	0,21	1,
1874	—	2,1	1,51	3,26	11,17	0,35	0,32	0,
1862	Steinberg.....	5,5	6,44	11,40	10,21	0,75	0,22	1,
1858	Rauenthaler Berg.....	4,4	3,22	6,65	9,98	0,75	0,17	1,
1868	Rüdesheiner Berg.....	14,5	15,60	23,26	8,52	0,78	0,19	1,
1861	Rauenthaler Berg.....	10,2	9,02	15,90	7,70	0,66	0,31	1,
1865	Forster Jesuitengarten.	10,2	9,19	15,19	9,00	0,63	0,25	1,
1861	Schloss Johannisberg..	4,9	10,00	15,54	7,55	1,06	0,19	1,
1862	— ..	5,1	7,11	11,85	8,56	0,88	0,21	1,
1868	— ..	0,2	0,54	3,42	9,71	0,57	0,17	0,
1868	Steinberg.....	8,3	8,07	12,98	9,25	0,81	0,31	1,
1868	Markobrunn.....	6,1	6,11	11,60	9,76	0,79	0,30	1,
	Rüdesheim.....	8,1	8,78	11,38	9,72	0,63	0,30	1,

La teneur en sucre et en extrait de la plupart de ces vins paraît tout à fait extraordinaire, mais il faut se rappeler que les raisins ne sont pressés que lorsqu'ils sont arrivés à un état de dessiccation fort avancé. A cette occasion, l'auteur cite l'analyse du moût qu'il a exprimé lui-même des raisins du cru de Rüdesheim, et qui étaient tellement desséchés qu'ils n'ont fourni que 50 % de moût; celui-ci présentait la densité de 1,2075 et renfermait : sucre réducteur 42,80; acide libre 0,55; matières extractives 14,03; matières albuminoïdes 0,39; matières minérales 0,76; eau 41,47 : total 100.

Dans un dernier chapitre de son mémoire, l'auteur étudie le gallisage des moûts par le sucre de canne pur et par le glucose commercial; il montre que le premier disparaît entièrement par la fermentation et que les vins faits ne peuvent pas être distingués optiquement des vins naturels. Il n'en est pas de même des vins ayant reçu une addition de glucose commercial; celui-ci renfermant des matières non fermentescibles et fortement dextrogyres, le vin conserve après la fermentation un pouvoir rotatoire à droite, d'autant plus considérable que l'addition de glucose a été plus forte.

Les vins peu colorés peuvent être examinés directement avec un bon polarimètre, en employant la lumière du sodium et un tube de 100 ou de 200^{mm}; si la déviation est faible ou si le vin est trop fortement coloré, on en évapore au bain-marie 200 à 500^{cc}; le résidu, exposé pendant quelque temps au froid et séparé des sels qui se déposent, est étendu d'eau de manière à faire 50^{cc}, décoloré par le charbon animal pur et examiné au polarimètre. Toutes les fois que cet examen fournit une déviation notable à droite, le vin a subi le gallisage par le glucose.

Revue des brevets français.

111652. — *Perfectionnements dans la teinture et l'apprêt des tissus de soie, de coton, etc.* — Anderson et Rotheram, repr. par Sautter, 6, rue de l'Oratoire; 25 février.

Les teintures d'aniline ou autres sont additionnées de gélatine, de colle-forte ou de colle de poisson dissoutes dans de l'eau chaude.

111718. — *Composition réfractaire aux plus hautes températures connues et résistant à l'action des fondants, oxyde de fer, etc.* — AUDOUIN, repr. par Craplet, 14, rue Cuvier ; 1er mars.

L'élément principal de cette composition est l'oxyde de chrome, pulvérisé et aggloméré par pression, ou d'autres principes réfractaires, applicables pour les briques, garnitures de fours, etc.

111746. — *Matière colorante extraite du goudron végétal.* — SOCIÉTÉ DITE CHEMISCHE FABRIK ECHTER FARBEN ACTIEN-GESELLSCHAFT, repr. par Armengaud jeune, 23, boulevard de Strasbourg; 3 mars.

Les huiles lourdes de goudron végétal, distillant de 170 à 250°, renferment principalement de la créosote, puis des huiles troubles et jaunâtres qui sont accompagnées d'une matière colorante. Pour retirer celle-ci, on saponifie les huiles lourdes par la potasse caustique, on ajoute de la chaux, on sépare la partie aqueuse, on la concentre et on laisse la solution alcaline s'oxyder à l'air jusqu'à coloration bleue complète. On lave alors à l'eau, on neutralise la potasse par un acide, etc.

111751. — *Composition destinée principalement à la fabrication des creusets, cornues et autres vases et appareils employés pour les opérations chimiques.* — BAGGELEY et LEIGH, repr. par Desnos; 3 mars.

Cette composition est formée d'argile réfractaire, de pierre de Cornouailles, chaux ou résidus, os calcinés, sable et terre brûlée; on enduit ensuite le vase de silicate de soude.

111754. — *Méthode propre à séparer l'argent (et l'or) des minerais d'argent (et d'or) proprement dits et des plombs argentifères, au moyen de la litharge et du zinc.* — COMPAGNIE GÉNÉRALE DES MINES DE GÈNES, repr. par Guidasci, 8, rue Ségurane, à Nice; 16 mars.

On introduit dans un four à reverbère le minerai réduit en schlich et mélangé de 10 % de litharge fine ; on recouvre ce mélange d'une couche de litharge pour empêcher le contact avec le gaz du four.

Par la fusion, le métal précieux passe dans le plomb résultant de la réduction de la litharge. On passe ensuite le plomb à la coupelle.

111802. — *Mode de dégraissage des déchets de laines grasses.*

— LALOUEL DE SOURDEVAL, repr. par Desnos, 13, boulevard Saint-Martin; 4 mars.

Ce dégraissage est effectué par le chloroforme, les hydrocarbures ou, de préférence, le sulfure de carbone.

Les déchets sont placés dans un cylindre à double fond percé de trous, et hermétiquement clos avec le sulfure de carbone. Finalement le sulfure de carbone imprégnant les déchets est chassé par un jet de vapeur.

111805. — *Raffinage de l'ozokérite crue.* — PIELSTICKER, repr. par Guy, 64, faubourg Saint-Martin; 4 mars.

On fond l'ozokérite au-dessous de 100°, avec addition de 12 °/₀ d'acide sulfurique, on lave à l'eau chaude, on laisse reposer et on décante. On ajoute alors 5 °/₀ de carbonate de baryte additionné de soude caustique, et l'on fait passer un courant de vapeur. L'ozokérite encore jaune est soumise à une seconde fusion avec du noir animal, dans un appareil à palettes.

111842. — *Procédés et appareils pour perfectionner la fabrication du bicarbonate et du carbonate de soude par l'ammoniaque.* — SOLVAY, repr. par Barrault, 17, boulevard Saint-Martin; 8 mars.

Ces procédés comportent l'emploi des eaux ammoniacales provenant de la distillation de la houille.

111847. — *Traitement et purification du sucre.* — WEINRICH, repr. par Thirion, 95, boulevard Beaumarchais; 7 mars.

111857. — *Ensemble de moyens appliqués à la fabrication du sucre en général.* — CASALONGA, repr. par Grouchy, 19, rue des Halles; 11 mars.

111899. — *Procédé permettant de retirer l'indigo perdu dans les eaux de lavage ou les lessives des fouleries de draps.* — LALOUEL DE SOURDEVAL, repr. par Desnos; 14 mars.

Les eaux à traiter sont filtrées sur des toiles métalliques destinées à retenir les résidus de laine. On y ajoute du chlorure de calcium et du saccharate ou du biphosphate de chaux et l'on fait boullir. La défécation produit une écume qui contient tout l'indigo. On lave cette écume à l'acide chlorhydique et on sépare l'indigo des matières grasses en dissolvant celles-ci dans le sulfure de carbone.

111930. — *Procédé de préparation de la vaniline.* — De Laire, 9, rue Saint-Sulpice; 18 mars.

Le procédé est basé sur la transformation de l'eugénol en vaniline par oxydation.

111942. — *Perfectionnements à la fabrication de l'acide sulfurique anhydre et de l'acide sulfurique fumant dit de Nordhausen.* — Squire, repr. par Armengaud aîné; 16 mars.

L'acide sulfurique libre ou les sulfates ou bi-sulfates anhydres sont décomposés par une température élevée. L'acide sulfureux et l'oxygène libres, ainsi produits, sont desséchés puis recombinés sous l'influence du noir de platine.

111986. — *Procédé de fabrication mécanique du chlore et de la soude.* — Carron, 21, rue Très-Cloître, Grenoble; 1er avril 1876.

Ce procédé repose sur l'électrolyse du chlorure de sodium dans un double vase à paroi de séparation poreuse.

112001. — *Procédé de teinture avec réserves physiques ou chimiques, et machine rotative continue pour remplir ce but.* — Knight du Temple et Farinxau, Lille; 3 avril.

Le principe sur lequel repose cette méthode consiste dans l'emploi d'un serrage énergique de la matière à teindre sur des tringles disposées convenablement, à l'aide d'un caoutchouc extensible enroulé ou placé de telle façon que la contraction due à la chaleur et à l'humidité vienne augmenter le serrrage. La machine décrite est principalement applicable à la teinture des rubans de laine sortant de la peigneuse pour les transformer en fils chinés.

112027. — *Séparation de la chaux du noir animal au moyen de l'acide carbonique, sans l'emploi de l'acide chlorhydrique.* — Krieger, repr. par Armengaud aîné, 45, rue Saint-Sébastien; 23 mars.

Ce procédé est basé sur la solubilité de la chaux, de son carbonate et de son sulfate dans l'eau chargée d'acide carbonique.

112056. — *Appareil destiné à signaler la présence du grisou dans les galeries des mines et à le détruire au fur et à mesure de sa production.* — M. Du Rieux, Lille (Nord); 5 avril 1876.

112060. — *Tannage des peaux par le chauffage des fosses au*

moyen de la tannée à fermentation. — HARDY-VITAL, repr. par Noguès, 3, rue de Jussieu, à Lyon ; 1er avril.

112067. — *Fabrication de bronzes et laitons manganésifères et leurs applications.* — MANHÈS, rep., par Faugé, 20, rue Malher ; 25 mars.

Pour introduire le manganèse dans le cuivre ou ses alliages, l'auteur prépare d'abord un cupro-manganèse de composition connue, et ajoute celui-ci au bronze ou au laiton fondu, immédiatement avant la fusion. Le métal obtenu est très-ductile et tenace.

112072. — *Application des composés chromatés et des sels d'aniline à la photographie.* — PHILIPPE, repr. par Desnos, 13, boulevard Saint-Martin ; 25 mars.

Le papier albuminé, préparé au bichromate de cuivre et d'amoniaque est exposé, après séchage, sous un négatif. Au sortir du châssis, on plonge l'épreuve dans l'eau ou dans une solution de cyanure de potassium à 0,5 % jusqu'à dépouillement des blancs, après quoi on l'introduit dans un bain d'oxalate d'aniline très-acide, composé de 6 grammes d'acide oxalique, 6 grammes d'acide nitrique et 1gr ,05 d'aniline par 100 grammes d'eau. En quelques minutes la réaction est achevée, et l'image se dessine en vert. On plonge alors dans une solution d'hyposulfite de soude ou de sulfure alcalin ; l'image passe du vert foncé au vert jaune, surtout dans les demi-teintes. Après quelques secondes, on plonge l'épreuve dans un bain très-faible de chromate neutre de potasse, où elle prend un ton bleu verdâtre. Enfin on lave à l'eau alcalinisée par un centième de carbonate alcalin.

112128. — *Fabrication d'un genre de plâtre dit « plâtre sélénitique. »* — DELUNE, Grenoble ; 4 mars.

On ajoute aux plâtres, à prise prompte, mixte ou lente, de la chaux hydraulique pulvérisée non hydratée.

112144. — *Procédé de concentration de l'acide sulfurique des chambres de plomb.*— SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS CHIMIQUES ET AGRICOLES, repr. par Armengaud jeune, 23, boulevard de Strasbourg ; 29 mars.

Le procédé consiste à opérer la concentration à 60° par un barbottage de vapeur d'eau surchauffée, ou de gaz chauds quelconques, dans des vases inattaquables par l'acide sulfurique.

112182. — *Procédé de traitement par la voie humide des mi-*

nerais de nickel magnésiens, naturels ou artificiels. — BOUILHET et CHRISTOFLE, 56, rue de Bondy; 1er avril.

Ce brevet est un perfectionnement au brevet du 22 février. n° 111591 (V. t. XXVIII, p. 95). Outre la séparation des principes étrangers, les auteurs s'occupent de l'obtention directe des alliages de nickel avec le cuivre ou avec le zinc, soit par simple addition, soit par réduction simultanée des oxydes. Pour purifier le nickel, on le fond avec de l'oxyde de nickel ou de zinc.

112195. — *Four à revivifier le noir animal, à pots fixes superposés et à fermeture automobile.* — JOACHIM, repr. par Armengaud aîné, 45, rue Saint-Sébastien; 1er avril.

112212. — *Perfectionnement dans la fabrication de l'acier.* — BAUR, repr. par Desnos; 1er avril. — Les perfectionnements se rapportent à la fabrication de l'acier chromé par l'addition au fer ordinaire, dans la fabrication de l'acier, d'une quantité convenable de fer chromé métallique obtenu par la réduction du minerai de chrome. On mélange 7 kilogr. 5 de minerai de chrome pulvérisé avec 1 kilogr. 25 de graphite pulvérisé et de borax, le tout mis dans le creuset avec une certaine quantité de fer.

112233.—*Procédé de revivification de noir animal.*—LAMBOT et VANDESMET, repr. par Thirion, 95, boulev. Beaumarchais; 3 avril.

Ce procédé évite la calcination qui suit la fermentation et les lavages à l'eau. Il est caractérisé par la cuisson en vase clos, chauffé à la vapeur, avec des lessives alcalines plus ou moins concentrées; on élimine ensuite les alcalis et le carbonate de chaux par l'acide chlorhydrique du commerce. Avant le traitement à l'acide on met l'appareil en rapport avec un réfrigérant pour recueillir l'ammoniaque ou son carbonate.

112245. — *Procédé de la fabrication de la soude caustique.* — BAZIN et VILDEN, 146, rue Saint-Martin; 5 avril.

On chauffe dans des cornues en fonte un mélange de sulfate de soude anhydre et de charbon pilé. La réduction terminée, on fait tomber dans un étouffoir le sulfure de sodium formé. On le dissout dans l'eau et on le filtre sur une couche d'oxyde de cuivre, celui-ci se transforme en sulfure, et la lessive contient de la soude caustique.

Clichy.—Imprimerie PAUL DUPONT, rue du Bac-d'Asnieres (972. 9-7).

Le Gerant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur quelques propriétés des sulfures de platine au point de vue analytique; par M. J. RIBAN.

Les traités d'analyse qualitative enseignent que le platine appartient au premier groupe des métaux, c'est-à-dire que, précipitable par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide, il donne un sulfure soluble dans les sulfures ammoniacaux ou alcalins. Cependant, il m'est souvent arrivé de ne pouvoir démontrer la présence du platine dans ce groupe. Le présent travail a pour but d'élucider cette question, en établissant quelles sont les conditions expérimentales où ce métal est entraîné partiellement dans le premier groupe et celles où il peut rester en entier dans le deuxième (1).

Dans les expériences qui vont suivre, où je ne considère que le point de vue analytique, je précipitais par l'hydrogène sulfuré 10^{cc} d'une solution de chlorure platinique contenant $0^{gr},084$ de métal et qui se trouvait tantôt seule, tantôt mélangée à des solutions de corps du premier et du deuxième groupes, d'un titre déterminé. La précipitation était effectuée à la température du bain-marie pour éviter une coarctation trop grande du précipité, à laquelle on aurait pu attribuer les phénomènes d'insolubilité que je vais signaler. Le précipité, lavé sur un filtre et simplement égoutté, était mis en digestion avec 10^{cc} ou 20^{cc} de sulfhydrate d'ammoniaque ou de sulfures alcalins d'un titre connu et amenés souvent à des degrés de sulfuration variés par des additions de quantités pesées de soufre pur. Je laissais digérer en vase clos, 20 heures à froid, puis 4 heures à 50°-60°, conditions exagérées auxquelles on ne s'astreint pas ordinairement. Les chiffres donnés plus bas pour le platine dissous devront donc être considérés comme un

(1) Ils portent la dénomination de 6e et 5e groupe dans le traité de M. Fresenius.

maximum. Les sulfures entrés en solution étaient reprécipités par l'acide chlorhydrique. Dans le cas du platine seul, le mélange de soufre et de sulfure régénéré était calciné avec beaucoup de précaution et ensuite grillé, ce qui donnait directement le poids du métal. En présence des corps du premier groupe, je débarrassais le platine de la majeure partie des métaux étrangers en chauffant dans une ampoule, traversée par un courant de chlore, le mélange complexe des sulfures régénérés, et dosais ensuite le platine dans le résidu fixe de l'ampoule.

Les solutions de sulfures employés comme dissolvant contenaient par 10cc les poids suivants de matière supposée sèche: sulfure de potassium 1gr,730; de sodium 1gr,226; d'ammonium 1gr,068. Ces chiffres sont dans les rapports des poids moléculaires des substances. J'ai employé également une solution de sulfure d'ammonium à 1gr,448. Tous les résultats qui suivent ont été ramenés à 10cc de solution de sulfures ; les poids représentent le platine à l'état métallique.

A. — *Sulfure platinique seul*, PtS^2.

	MONOSULFURÉ.	BISULFURÉ.	TRISULFURÉ.
Sulfure d'ammonium.....	0gr,0003	0gr,0010	0gr,0021
à 1gr,068.....	0 ,0006	.....	.....
— idem étendue de son volume d'eau.....	.....	.....	0 ,0010
Sulfure d'ammonium.....	0 ,0009	0 ,0012	.....
à 1gr,448.....	0 ,0009	.....	.....
Sulfure de potassium.....	0 ,0000	0 ,0002	0 ,0006
— idem étendue de son volume d'eau.....	.....	0 ,0001	.....
Sulfure de sodium.....	0 ,0000	.....	0 ,0012

Sulfure platinique préparé à froid, monosulfure d'ammonium à 1gr,448; platine dissous 0gr,0016.

Le sulfure platinique peut donc être considéré comme insoluble dans les solutions précédentes ; il est possible, néanmoins,

dans des conditions qui ne sont point celles de l'analyse, d'en dissoudre des quantités considérables. Il suffit de verser lentement et en agitant sans cesse, une dissolution de chlorure platinique dans un sulfure ammoniacal ou alcalin, jusqu'à formation d'un précipité persistant. J'ai constaté qu'alors le sulfure d'ammonium à 1gr,448 retient : 0gr,117 de platine, et celui de potassium à 1gr,730 : 0gr,167.

B. — *Sulfure platinique* en présence des corps du premier groupe pris isolément ou mélangés. Poids de ces corps ajoutés : arsenic, 0gr,030; antimoine, 0gr,064 ; étain (au maximum), 0gr,109 ; or, 0gr,050.

	POIDS DU PLATINE DISSOUS EN PRÉSENCE DE				
	l'arsenic.	l'antimoine.	l'étain.	l'or.	Tous les corps mélangés, moins l'or
(1) Sulfure d'ammonium à 1gr,448, trisulfuré.....	0gr,009	0gr,008	0gr,007	0gr,008	0gr,029
— sulfure de potassium trisulfuré.....	.....	.....	.....	.....	0 ,030

C. — *Sulfure platinique* et corps du deuxième groupe mélangés. Poids des corps ajoutés : plomb, 0gr,05 ; bismuth, 0gr,07 ; cadmium, 0gr,06 ; cuivre, 0gr,04 ; mercure, 0gr,08.

	PLATINE DISSOUS EN PRÉSENCE DE	
	Tout le 2e groupe moins l'argent.	Tout le 2e groupe moins l'argent et le cuivre.
Monosulfure d'ammonium.....	.....	0gr,0007
à 1gr,068.....	.....	0gr,0007
— idem trisulfure....	0gr,0078	0gr,0067

(1) Dans le cas des métaux du premier groupe, ajoutés ensemble ou isolé-

La quantité de cuivre entraîné avec le platine dans le premier groupe, a été de 0gr,017 environ.

D. — *Sulfure platineux seul*, PtS, obtenu en précipitant par l'hydrogène sulfuré une solution chlorhydrique de chlorure platineux.

	PLATINE DISSOUS	
	Précipité formé au bain-marie, gélatineux.	Précipité coarcté par l'ébullition.
Monosulfure d'ammonium à 1gr,0068.....	.....	0gr,0025
— idem polysulfuré..	0gr,0141	.....
Monosulfure de potassium.....	0gr,0012	.....

Il résulte de l'ensemble de ces expériences et en n'envisageant exclusivement que le point de vue analytique.

1° Que le sulfure platinique préparé soit à froid, soit à la température du bain-marie, pris isolément ou, tout au moins, en l'absence des métaux des deux premiers groupes, peut être considéré comme insoluble dans les sulfures ammoniacaux ou alcalins, mono- ou polysulfurés ; il viendrait dès lors se ranger dans le deuxième groupe à côté du mercure. Je rappellerai que le sulfure employé avait été préparé à la température la plus basse possible et mis à digérer avec les dissolvants pendant 24 heures, conditions exagérées à dessein pour faciliter sa dissolution et auxquelles on ne s'astreint pas généralement dans l'analyse qualitative ;

2° Que l'on peut arriver à dissoudre des quantités considérables de sulfure platinique au moyen d'artifices connus, soit en versant goutte à goutte une solution de chlorure platinique dans un sulfure, soit en fondant au rouge un mélange de sulfure platinique et de sulfures alcalins secs. Mais ce ne sont point là les

ment, j'ai additionné le sulfure ammoniacal ou alcalin de deux fois leur volume d'eau; mais les résultats sont toujours rapportés à 10 centimètres cubes de la solution initiale avant son mélange avec l'eau.

procédés ordinaires de l'analyse, que nous avons spécialement en vue ;

3° Que le sulfure platinique peut se dissoudre notablement dans les sulfures ammoniacaux ou alcalins polysulfurés à la faveur des métaux du premier groupe : arsenic, antimoine, étain, or, et, en quantité d'autant plus grande, qu'il est en présence d'une masse plus considérable de ces corps ;

4° Que le sulfure platinique, mélangé à tous ceux du deuxième groupe, n'est pas dissous par le monosulfure d'ammonium, mais l'est sensiblement pas le trisulfure. Dans ce cas, la dose de cuivre, entraînée dans le premier groupe avec le platine, est supérieure à celle de ce dernier métal;

5° Que le sulfure platineux, suivant son état physique et suivant la nature et le degré de sulfuration du dissolvant, peut être considéré comme presque insoluble ou soluble. Mais les sels platineux se rencontrent fort rarement en analyse, et il est toujours facile et plus commode de les faire rentrer dans l'état normal, en les transformant au préalable en composés platiniques ;

6° La présence du platine dans le premier groupe auquel, analytiquement, il ne semble pas appartenir par son essence, paraît due à des phénomènes d'entraînement si communs en analyse, exemple : passage du zinc dans le deuxième groupe, etc. ;

7° Au point de vue de la pratique de l'analyse, le platine devra être recherché dans le premier et le deuxième groupes, et surtout dans ce dernier, c'est-à-dire dans le résidu insoluble dans les sulfures ammoniacaux ou alcalins, où il est souvent en totalité ou en grande partie à côté du mercure. La recherche du métal dans le premier groupe est déjà indiquée par les auteurs ; pour le trouver dans le second, le procédé auquel je me suis arrêté, est le suivant : traiter les sulfures du deuxième groupe par l'acide nitrique bouillant, étendu au plus de son volume d'eau, les sulfures de mercure et de platine restent inattaqués ; après dessiccation, ils sont introduits dans un petit tube étroit fermé à un bout. Par l'action de la chaleur, on obtient un anneau volatil, sulfure de mercure et un résidu fixe, sulfure platineux. On sépare ces deux parties en rompant le tube par un trait de lime ; l'anneau mercuriel est dissous dans l'eau régale etc., etc... Le résidu fixe, sulfure platineux, à peu près inattaquable par l'eau régale, s'y dissout après un grillage de quelques instants, qui le change en

platine; on caractérise dès lors ce dernier par ses réactions bien connues.

Études sur la glycérine, la cellulose et la gomme. Transformation de la glycérine en glucose; par M. C. KOSMANN.

L'action chimique qui se produit par l'oxydation du fer au contact de l'air et de l'eau, peut se communiquer à diverses combinaisons organiques et opérer leur décomposition.

1° J'ai placé de l'axonge de porc dans l'eau avec 4 lames de fer à la température de 60 à 70°. Après un jour, de l'oxyde de fer s'est déposé; après 11 jours, les acides gras chargés d'oxyde de fer, colorés en brun, surnageaient l'eau, et une grande quantité de flocons d'oxyde ferrique hydraté se trouvaient au fond du vase. Après 15 jours on enleva le corps gras concrété et on le traita par l'alcool à 90 centièmes bouillant, qui en a dissous une grande partie, tandis qu'une partie A resta indissoute. La dissolution alcoolique, évaporée lentement, laissa cristalliser de l'acide stéarique chargé d'oxyde de fer; la partie A non dissoute fut traitée par l'acide chlorhydrique qui s'empara de l'oxyde ferrique et laissa l'acide stéarique, lequel, redissous dans l'alcool bouillant, fut obtenu cristallisé par l'évaporation. Dans ces opérations, l'acide oléique se sépare toujours à l'état oléagineux.

L'eau où étaient immergées les lames de fer, ayant été filtrée et évaporée, laissa un résidu hygroscopique qui n'est autre chose que du glucose réduisant énergiquement la liqueur cupro-potassique, et mêlé d'un peu de glycérine. Ainsi, l'oxydation du fer a provoqué le dédoublement de la graisse en acides gras et en glycérine, laquelle par oxydation au contact de Fe^2O^3, s'est transformée en glucose d'après l'équation

$$\underset{\text{Glycérine.}}{2C^3H^8O^3}+O^2=\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}+2H^2O.$$

2° J'ai plongé 4 lames de fer dans de l'eau qui tenait en solution de la glycérine pure, et ai exposé le tout au soleil et à l'air. Il se forma après quelques heures un dépôt d'oxyde ferrique hydraté, et après 3 jours une partie de la glycérine était transformée en glucose; après 12 jours, on filtra et évapora la liqueur séparée du dépôt abondant d'oxyde ferrique. Elle laissa un résidu sirupeux qui réduisait abondamment la liqueur de Fehling. C'était

un mélange de glycérine et de glucose, ce dernier s'y trouvait dans la proportion de 1/10, d'après mon analyse au moyen de la liqueur de Fehling.

3° J'ai mis la glycérine pure en contact avec le ferment soluble de la digitale, à 25°, elle ne subit aucune modification après 15 jours.

4° De la glycérine pure fut mise en contact avec une petite quantité de permanganate de potasse et de l'eau, le tout exposé au soleil. Après 5 minutes, il se déposa de l'oxyde noir de manganèse ; la liqueur se décolora ; elle contenait beaucoup de glucose. Voulant opérer une transformation complète, je chauffai le tout jusqu'à l'ébullition avec une nouvelle portion de permanganate de potasse, la décoloration continua, mais le glucose disparut, ainsi que la glycérine, et à leur place je ne trouvai plus que du formiate de potasse et de l'aldéhyde ; d'où il suit qu'il faut opérer à froid si on veut conserver le glucose engendré par une première oxydation :

$$2C^3H^8O^3+2O=C^6H^{12}O^6+2H^2O$$

et plus tard,

$$C^6H^{12}O^6+O^6=6CH^2O^2.$$

Ac. formique.

En outre, le glucose peut se scinder en 2 molécules d'aldéhyde et 2 molécules d'acide formique et cela sous l'impulsion de l'action chimique primitive :

$$C^6H^{12}O^6=2C^2H^4O+2CH^2O^2.$$

aldéhyde. ac. formique.

Ayant répété plusieurs fois la même expérience et opéré à froid, j'ai obtenu après quelques minutes, une grande quantité de glucose qui réduisait énergiquement la liqueur de Fehling ; après l'évaporation il resta un sirop qui renfermait beaucoup de glucose.

5° De la glycérine fut traitée par une solution de bichromate de potasse additionnée d'acide sulfurique ; le résultat fut identique : cette substance fut transformée en glucose par l'acide chromique ; la liqueur neutralisée par le carbonate sodique déposa du sesquioxyde de chrome ; après évaporation et traitement du résidu par l'alcool, on obtint du glucose soluble dans l'alcool.

Tous ces glucoses sont susceptibles de fermentation par l'addition de levûre de bière, j'en ai retiré de l'acide carbonique et de l'alcool bien caractérisé, et cela à trois reprises différentes. Je

pense que par ce moyen on pourra utiliser les vieilles graisses, dont la glycérine, transformée en glucose à peu de frais, fournira de l'alcool.

6° *Cellulose.* — J'ai mis en contact du coton pur, lavé, avec du permanganate de potasse et de l'eau. Après 12 heures, la décoloration fut complète ; après 6 jours, le coton fut exprimé et la liqueur filtrée et évaporée laissa un petit résidu qui, traité par l'alcool, lui céda une portion soluble, laquelle réduit la liqueur de Fehling ; mais la partie insoluble dans l'alcool, redissoute dans l'eau, réduit également la liqueur de Fehling : c'est de la dextrine mêlée de glucose, produits l'une et l'autre par l'hydratation et l'oxydation sous l'influence du permanganate de potasse ; en effet :

$$\underset{\text{cellulose.}}{2C^6H^{10}O^5}+2H^2O+6O=\underset{\text{ac. formiq.}}{6CH^2O^2}+C^6H^{12}O^6\,;$$

j'ai, en effet, constaté la présence de l'acide formique et du glucose.

7° J'ai mis du coton purifié en contact avec une solution de bichromate de potasse et d'un peu d'acide acétique ; le mélange exposé au soleil pendant plusieurs jours donna des preuves manifestes de la présence de la dextrine et du glucose. Puis je fis bouillir le mélange pendant $^1/_4$ d'heure, ce qui détruisit toute la dextrine et le glucose, qui se transformèrent en acide formique par une oxydation plus avancée. J'ai constaté la présence de cet acide dans la liqueur bouillie.

La même expérience fut répétée sans addition d'acide acétique et en agissant sous l'action des rayons solaires à la température ordinaire. Elle me donna du glucose et de la dextrine, formés par l'action du bichromate de potasse ; il s'y trouvait nécessairement de l'acide formique dont j'ai constaté la présence de la manière la plus certaine :

$$4CrO^3+2C^6H^{10}O^5+2H^2O=C^6H^{12}O^6+6CH^2O^2+2Cr^2O^3.$$

8° En mettant du coton en contact avec 5 lames de fer et de l'eau, il y eut après 2 jours un dépôt abondant d'oxyde ferrique ; après 31 jours d'exposition à la lumière, la liqueur filtrée et évaporée laissa un résidu qui, traité par l'alcool, lui céda du glucose réducteur de la liqueur de Fehling, tandis que la partie insoluble dans l'alcool, redissoute dans l'eau, réduisait également le réactif cupro-potassique ; c'est donc du glucose mêlé de dextrine qui

se forme aux dépens de la cellulose, sous l'influence de l'oxydation du fer mis en présence de l'air et de l'eau.

En répétant cette expérience, j'ai encore obtenu du glucose soluble dans l'alcool, mais la partie insoluble dans l'alcool ne réduisait pas la liqueur de Fehling; c'était une matière gommeuse ne bleuissant pas par l'iode et qui, traitée par l'acide sulfurique à l'ébullition, devint glucose réducteur du réactif Fehling.

9° Du coton lavé et coupé fut mis en contact avec 0gr,50 de ferment soluble de la digitale, sec et préparé depuis un an (Voy. *Bulletin*, 20 mars 1877), et de l'eau ; après 21 jours, la liqueur exprimée et évaporée donna un résidu qui, traité par l'alcool, lui céda du glucose réducteur de la liqueur de Fehling. Le résidu insoluble dans l'alcool donna un soluté aqueux qui réduisait en brun, mais faiblement, le même réactif ; d'où il suit que le ferment soluble ci-dessus convertit la cellulose en matière soluble composée de glucose et d'un peu de dextrine. Le même fait se produisait avec l'amidon cru, comme je l'ai déjà annoncé (*loc. cit.*).

10° Enfin, j'ai mis du coton lavé en contact avec de l'hypochlorite de chaux et de l'eau ; après 3 jours, le coton était dissous, la liqueur, filtrée et évaporée à 35°, donna un résidu qui, traité par l'alcool, lui céda un peu de glucose réducteur. Dans la partie insoluble dans l'alcool, je constatai la présence de la dextrine et de l'acide formique combiné à la chaux ; plusieurs expériences semblables me donnèrent le même résultat. Il faut conclure de là que le chlorure de chaux détruit la fibre végétale en la convertissant en dextrine, glucose et acide formique.

11° *Gomme, arabine.* — La gomme du Sénégal fut dissoute dans l'eau et précipitée de cette solution par l'alcool; de cette manière on la débarrassa d'un peu de glucose naturel qui se trouve toujours dans ce produit immédiat. Cette gomme purifiée fut redissoute dans l'eau et mise en contact avec du ferment de la digitale frais, à la température de 25 à 30°. Après un jour, une partie de la gomme était convertie en glucose, et, après 12 jours, elle l'était en grande partie. Ce glucose est un puissant réducteur de la liqueur cupro-potassique.

12° La gomme purifiée comme ci-dessus fut dissoute dans l'eau et mise en contact avec 3 lames de fer, à l'air à 25-30°. Bientôt il se déposa du sesquioxyde de fer hydraté ; après 1 jour, une partie de la gomme était convertie en glucose, qui redissolvait l'oxyde ferrique en formant un solutum brun transparent. Après

nique. On obtient ainsi finalement un sel *vert*, qui ne se dissout pas intégralement dans l'eau, car la solution est opaline et renferme de l'acide titanique très-divisé, en suspension. Cette solution est violette et se décolore peu à peu ; mais, une fois décolorée, elle offre les réactions de l'acide titanique.

L'analyse du sel vert a conduit à la formule $Ti^2Cl^6+8H^2O$ (poids atomique du titane = 48).

Sulfate de sesquioxyde de titane $(SO^4)^3Ti^2+8H^2O$.— Ebelmen a préparé ce sel par l'action de l'acide sulfurique sur le sesquichlorure de titane, mais il ne paraît pas l'avoir obtenu à l'état de pureté.

La solution sulfurique du titane métallique est violette ; concentrée, elle présente une belle réflexion bleue et laisse déposer des amas de cristaux lamellaires, solubles dans l'eau. La solution aqueuse fournit par l'ébullition un précipité noir, qui devient plus clair avec le temps et finalement tout à fait blanc.

Sulfate titanique $(SO^4)^2Ti+3H^2O$.—M. Merz a décrit un sulfate basique $SO^5Ti=SO^3TiO^2$. L'auteur a obtenu ce sel neutre en oxydant le sulfate de sesquioxyde par l'acide azotique : la solution violette se décolore rapidement. Additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, puis chauffée avec précaution pour chasser cet excès, elle fournit une masse gommeuse, jaunâtre et limpide, très-avide d'eau et soluble sans résidu. Son analyse a conduit à la formule indiquée.

Sulfate titanico-potassique $(SO^4)^2TiSO^4K^2+3H^2O$.—M. Warren a décrit ce sel anhydre ; il l'obtenait par dissolution de l'acide titanique dans le bisulfate de potassium fondu, etc. L'auteur a obtenu le sel hydraté en ajoutant du sulfate potassique, en quantité théorique, à la solution du sulfate neutre précédent et évaporant dans le vide sec. Le sel double forme de petits cristaux difficilement solubles dans l'eau et décomposables par l'ébullition.

Fluorure de titane — Le titane se dissout dans l'acide fluorhydrique en produisant non du sesquiflorure mais du tétrafluorure, et l'évaporation de la solution laisse un résidu qui paraît renfermer en outre de l'acide titanique.

Le *phosphate* violet, qui se précipite par l'addition du phosphate de sodium à du sulfate de sesquioxyde de titane, n'a pu être analysé, car il se décolore par les lavages ; dans cette opération, le titane se suroxyde et l'acide phosphorique est enlevé par l'eau de lavage.

L'examen du précipité produit par le ferrocyanure de potassium n'a pas conduit à un résultat plus précis; ce précipité est très-altérable.

L'auteur termine par la discussion de la formule du fer titané. L'isomorphisme du sesquioxyde de titane avec le fer oligiste de l'île d'Elbe, établie par MM. Friedel et Guérin ne laisse plus de doute sur la nature du fer titané; celui-ci doit être envisagé comme renfermant $Ti^2O^3Fe^2O^3$, ainsi que l'avait pensé H. Rose, et non TiO^2FeO, suivant l'opinion de Mosander. La nature de la solution du fer titané dans l'acide sulfurique conduit à la même conclusion.

Quant à la classification du titane, l'auteur pense que ce métal se place entre le silicium et l'étain par ses combinaisons au maximum et à côté du fer, de l'aluminium, etc. par les combinaisons correspondant au sesquioxyde (1).

Recherches sur l'oxychlorure de phosphore; par M. I. REMSEN (2).

M. Brodie a fait voir que l'oxygène, en agissant sur le trichlorure de phosphore à l'ébullition, donne naissance à de l'oxychlorure de phosphore, mais cette oxydation est très-incomplète. L'auteur a reconnu qu'elle s'effectue facilement par l'ozone produit par la décharge obscure. L'oxydation s'établit à froid et la température s'élève spontanément, au bout de quelque temps, de 15° à 36°, et après une demi-heure ou une heure, la distillation du produit accuse la présence d'un corps passant au delà de 100°; l'analyse de cette portion et sa décomposition par l'eau mettent hors de doute la présence de l'oxychlorure de phosphore. Cette fixation d'oxygène amène l'auteur à admettre la pentatomicité du phosphore dans l'oxychlorure et à assigner à ce produit la formule atomistique $Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{P}}-Cl$, qui explique mieux l'addition d'oxygène au trichlorure que la formule $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>P-O-Cl$.

(1) Ce sont les conclusions que MM. Friedel et Guérin avaient déjà tirées de leurs recherches, sauf celle relative à $FeTiO^3$ dont ils admettent l'existence. *Rédaction.*

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1872.

L'auteur rappelle que M. Henry a obtenu de même le sulfochlorure PCl^3S par addition directe du soufre à PCl^3.

Sur les sels des chotts algériens ; par M. H. LE CHATELIER (1).

La partie du Sahara algérien qui, d'après le projet de M. le commandant Roudaire, devrait être inondée, est occupée, dans sa partie la plus déprimée, par de grands *chotts* ou marais, dépourvus de végétation. Couverts sur presque toute leur étendue par des croûtes de sel, ils ont été envisagés comme des témoins d'une ancienne mer. On rencontre des marais salés analogues dans la région sablonneuse qui s'étend le long des côtes de la Méditerranée, jusqu'en Égypte, où ils sont désignés sous le nom de lacs à natron. L'auteur a comparé la composition des sels de ces derniers et des sels des chotts algériens.

Les croûtes des différents chotts examinés ont donné, outre du chlorure de sodium, des quantités de sulfate de soude variant de 0 à 63 %; la partie terreuse est un sable quartzeux mélangé de carbonate et de sulfate de chaux.

Les lacs à natron, comme les chotts, sont alignés au fond d'une large vallée sableuse ; les eaux suintent à travers les terrains, viennent se réunir et s'évaporer dans la partie la plus déprimée; la profondeur de l'eau ne dépasse pas $0^m,50$ et l'épaisseur des croûtes salines atteint $0^m,10$ et plus.

Le sulfate de soude, mélangé au chlorure de sodium, y a varié de 2 à 26 %.

Si l'analyse n'accuse pas de carbonate de soude dans les sels des chotts, cela tient à la présence, dans la partie terreuse, d'un sulfate de chaux qui, quand on dissout les sels dans l'eau, fait la double décomposition avec ce carbonate.

Il y a donc, en résumé, une grande analogie de constitution entre les sels des chotts et ceux des lacs à natron.

De l'action de l'eau sur les chlorures d'iode ;
par **M. P. SCHUTZENBERGER** (2).

Les chlorures d'iode ICl et ICl^3 donnent par l'action de l'eau de l'acide iodique, de l'acide chlorhydrique et un composé volatil

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 396.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 389.

jaune, à odeur forte, que l'on peut enlever par l'agitation avec l'éther. Le protochlorure donne en outre un dépôt d'iode libre, ce qui faisait penser d'abord à l'auteur que ce chlorure se comporte comme un mélange d'iode et de trichlorure d'iode, et que la décomposition de ce dernier est limitée par la réaction inverse de HCl sur l'acide iodique. Il n'en est cependant pas ainsi.

Si l'on emploie 10 à 20 p. d'eau pour 1 p. de trichlorure, la réaction est complète, et l'addition d'une nouvelle quantité d'eau ne modifie pas le système résultant. Le composé jaune ne peut donc être ni ICl ni ICl^3. Il renferme de l'iode et du chlore dans la rapport de 1 à 2, et son pouvoir oxydant, mesuré au moyen de l'acide sulfureux, est le double de celui de l'iode qu'il renferme. Ce ne peut donc être qu'une combinaison de HCl de protochlorure d'iode (ICl.ClH). La stabilité de ce composé explique pourquoi, ainsi que l'a observé M. Bornemann (*voy.* l'article suivant), l'acide chlorhydrique empêche la décomposition de ICl par l'eau.

L'auteur a étudié l'action de l'eau en excès sur une série de systèmes composés de chlore et d'iode dans des rapports variant entre I : Cl^5 et I : Cl^3 et est arrivé, par le dosage des produits formés, aux règles suivantes :

Tout système de ce genre peut se ramener à un mélange, en proportions variables, de ($I+Cl^5$) avec ICl. La portion ($I+Cl^5$) se décompose intégralement en acide iodique et HCl; si la proportion de ce dernier est égale ou supérieure à celle qui est nécessaire pour produire le composé ICl.HCl, le protochlorure d'iode ne sera pas décomposé; dans le cas contraire, l'excès de ICl se décomposera comme s'il était seul.

Le protochlorure d'iode seul est décomposé, avec mise en liberté d'iode, jusqu'à ce que la quantité de HCl formée soit suffisante pour préserver le reste de ICl. La réaction porte sur 10ICl, avec séparation de I^4 et formation de $^1/_2I^2O^5+5(ICl.HCl)$.

Le trichlorure d'iode se comporte comme un mélange de ICl^5+ICl.

Le système $I+Cl^2$ équivaut à ICl^5+3ICl.

Le système ICl^5+5ICl est le plus riche en iode parmi ceux qui ne donneront pas d'iode libre.

On voit, par l'ensemble de ces recherches, que le composé ICl.HCl joue un rôle essentiel dans l'action de l'eau sur des chlorures d'iode.

Sur le chlorure d'iode; par M. W. BORNEMANN (1).

Les expériences de l'auteur montrent, comme celles de M. Schutzenberger, que l'acide chlorhydrique empêche la décomposition du protochlorure d'iode par l'eau.

L'auteur a déterminé, en outre, quelle est la quantité de chlore nécessaire pour dissoudre l'iode en suspension dans l'eau.

Si l'on dirige du chlore dans une quantité pesée d'eau, contenant une quantité déterminée d'iode, jusqu'à ce que celui-ci soit dissous, on remarque qu'il ne se sépare une petite quantité d'acide iodique qu'avec des solutions très-concentrées, au moins 1 p. d'iode pour 1 p. d'eau. Si l'on cherche à transformer tout l'iode en acide iodique, il faut qu'il y ait au moins 10 p. d'eau pour 1 p. d'iode. Si l'on fait passer du chlore jusqu'à saturation, il se sépare, dans des solutions concentrées, un mélange d'acide iodique et de ICl^3. La solution aqueuse brune qui surnage fournit un sublimé de ICl^3 dans le vide.

Sur quelques décompositions d'apparence anormale produites par l'acide carbonique; par M. Fr. MOHR (2).

L'acide carbonique est un des acides les plus faibles. Il est des cas cependant où il peut déplacer des acides beaucoup plus énergiques, tels que les acides phosphorique, acétique, chromique. Les expériences ci-dessous ont été faites avec 10 grammes de sel dans 100^{cc} d'eau.

Acétate de baryum. — Une solution de ce sel se trouble lorsqu'on la sature de gaz carbonique. La solution est devenue acide et il se sépare du carbonate de baryum. Dans une expérience, celui-ci pesait $0^{gr},887$ et la solution accusait au titrage $0^{gr},539$ d'acide acétique libre; les $0^{gr},887$ de CO^3Ba correspondent à $0^{gr},678$ d'acide acétique. La perte de cet acide est due à l'ébullition qu'on a fait subir au liquide avant son titrage, pour expulser l'acide carbonique dissous.

Les acétates de calcium et de strontium n'ont pas donné de dépôt de carbonate.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 121.
(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXV, p. 286.

Acétate de zinc. — Il s'est formé un précipité cristallin conte-
ant $0^{gr},018$ CO^2; le liquide filtré se trouble par l'ébullition, ce
ui indique qu'il renferme du bicarbonate de zinc qui se décom-
ose en CO^2 et CO^3Zn. Si l'on continue l'ébullition, le précipité
sparaît de nouveau par dissolution de CO^3Zn dans l'acide acé-
que libre.

Acétate de plomb. — Il se sépare un abondant précipité de
O^3Pb, pesant $4^{gr},715$; la solution renfermait $2^{gr},684$ d'acide acé-
que libre. Il s'ensuit que 73,60 °/₀ de l'acétate ont été décom-
osés.

Ces faits trouvent leur explication dans la cohésion des préci-
tés, cohésion qui empêche leur redissolution dans l'acide mis
n liberté.

Chromate neutre de potassium. — La solution jaune rougit et
quantité d'acide carbonique absorbée à froid, et qui peut être
ntièrement expulsée par l'ébullition, est telle qu'elle correspond
52,7 °/₀ de la potasse du chromate. Il s'était donc formé une
uantité correspondante de bichromate. L'auteur explique ce fait
n admettant que le bichromate de potassium n'est pas un sel
cide, mais un sel neutre; quant au chromate dit neutre, il serait
n sel basique.

Borax.—Sa solution absorbe abondamment CO^2, dont une par-
e est retenue après ébullition à l'état de carbonate de sodium.

Phosphate de sodium et phosphate sodico-ammonique. —
'après l'absorption de CO^2, qui est considérable, une partie
e la soude est enlevée à l'acide phosphorique; mais si l'on
hauffe, tout l'acide carbonique absorbé est expulsé par l'ébulli-
on.

Acétate de sodium. — Il se forme une petite quantité de CO^3Na^2
ui est de nouveau décomposée à l'ébullition.

Sel de Seignette. — Il se sépare de la crême de tartre.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'orthothioformiate d'éthyle; par **M. S. GABRIEL** (1).

La substitution d'un reste formyle à un atome d'hydrogène du
phényle, par l'action du chloroforme sur le phénate de potas-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 185.

sium, réalisée par M. Reimer, a conduit l'auteur à tenter la même réaction avec le sulfhydrate de phényle, dans l'espoir d'obtenir une aldéhyde thiosalicylique; mais la réaction n'a pas lieu dans ce sens.

Une solution aqueuse de phénylmercaptide de sodium fut maintenue en ébullition avec du chloroforme, jusqu'à ce que l'addition de HCl ne produisît plus dans la solution de précipité de mercaptan phénylique. On trouve alors dans le ballon, mêlée au chloroforme en excès, une huile dense, jaune brun, qu'on enlève par l'éther. La solution éthérée abandonne par la distillation une masse confusément cristalline qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant, additionné d'un peu de benzine, avec intervention de noir animal. On obtient ainsi des prismes incolores, gros et courts, d'apparence rhomboédrique. Ce corps, qui fond à 39°,5 et qui est soluble dans l'éther, la benzine, la nitrobenzine, l'acide acétique et le sulfure de carbone, présente la composition de l'*orthothioformiate de phényle* $CH(C^6H^5S)^3$.

La soude ne décompose pas cet éther à 120°; il en est de même de HCl bouillant; mais sous l'influence de cet acide, à 100°, en tubes scellés, il se dédouble en acide formique et sulfhydrate de phényle :

$$CH(C^6H^5S)^3+2H^2O=CH^2O^2+3C^6H^5.HS.$$

Les agents oxydants le transforment en disulfure de phényle $(C^6H^5)^2S^2$.

Cet éther correspond à l'éther de Kay, ou orthoformiate d'éthyle, qui se produit par l'action du chloroforme sur l'éthylate de sodium.

M. Bassett a obtenu par l'action de la chloropicrine (le tétrachlorure de carbone est sans action) sur l'éthylate de sodium, l'orthocarbonate d'éthyle. L'auteur a cherché à obtenir de même l'orthosulfocarbonate de phényle. Mais le sulfhydrate de phényle mélangé de chloropicrine est décomposé par le sodium avec incandescence et par la soude caustique, avec production de disulfure de phényle et de vapeurs ammoniacales.

Orthothioformiate d'éthyle $CH(C^2H^5S)^3$. — Cet éther, déjà obtenu par MM. Oppenheim et Jackson (t. XXV, p. 265) par l'action de l'iodoforme sur le mercaptide bromomercurique, se prépare facilement par l'action du chloroforme sur le mercaptide de sodium. Le produit de la réaction, chauffé à 150° pour le débarrasser du chloroforme en excès, est distillé avec la vapeur

d'eau, puis séché sur le chlorure de calcium. C'est un liquide mobile, jaune clair, d'une odeur désagréable et persistante. On ne peut le purifier par distillation fractionnée, car il s'altère; les premières portions passent de 200 à 240°; ce qui passe ensuite, de 240 à 265°, est fortement coloré et il reste un résidu charbonné.

L'acide chlorhydrique fumant décompose cet éther en acide formique et mercaptan.

Sur le bromoforme; par M. Ern. SCHMIDT (1).

L'auteur a trouvé pour le bromoforme pur, bouillant à 149-150°, la densité 2,775 à 14°,5. Lœwig avait indiqué 2,13 et M. Cahours 2,90 à 12°.

Sur la constitution du chloral-ammoniaque et de l'aldéhyde-ammoniaque; par M. Rob. SCHIFF (2).

Pour élucider la constitution de l'aldéhyde-ammoniaque et décider entre les deux formules qu'on pourrait lui attribuer :

$$CH^3\text{-}C\begin{cases}//O\\ \diagdown AzH^4\end{cases} \quad \text{et} \quad CH^3\text{-}C\begin{cases}//AzH^3\\ \diagdown OH\end{cases},$$

il faudrait pouvoir caractériser la présence du groupe OH; or les moyens habituels (action du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique, ou encore de PCl^3) font ici défaut, car ils provoquent le dédoublement de la combinaison. L'auteur a pensé que le chloral-ammoniaque ou trichloraldéhyde-ammoniaque, se prêterait mieux à ces recherches, prévision qui s'est heureusement confirmée.

Préparation du chloral-ammoniaque. — Cette combinaison, d'abord signalée par Staedeler, a été préparée par M. Personne (t. XIV, p. 381) par l'action du gaz ammoniac sec sur une petite quantité de chloral refroidi. Dans cette opération, une partie seulement du chloral se convertit en chloral-ammoniaque, une autre portion se décomposant en chloroforme et formamide. L'auteur évite ce dernier inconvénient en opérant comme il suit :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 193.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 165.

On dissout le chloral dans 1 fois $^1/_2$ environ son poids de chloroforme sec; on refroidit la dissolution dans un mélange de glace et de sel et on y fait passer un courant de AzH^3 sec, en agitant jusqu'à ce qu'elle se prenne subitement en une masse compacte blanche. On sépare celle-ci du chloroforme avec la trompe, on la lave avec un peu d'éther et on la sèche sur du papier. Le chloroforme égoutté renferme une certaine quantité de chloral-ammoniaque en dissolution et l'abandonne par l'évaporation en longues aiguilles.

Le chloral-ammoniaque est d'un blanc brillant, à peu près insoluble dans l'eau, décomposable par l'eau bouillante, assez soluble dans l'éther et dans le chloroforme. Il fond à 62-64° et se concrète de nouveau par le refroidissement.

Action du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique sur le chloral-ammoniaque. — Le mélange s'échauffe beaucoup, se liquéfie et laisse déposer, par le refroidissement ou par l'addition d'eau, une masse cristalline feuilletée blanche, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et cristallisant par le refroidissement en belles tables rhomboïdales, fusibles à 156°, très-solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Ce corps est l'*acétyle-chloral-ammoniaque* $C^2H^3Cl^3AzO.C^2H^3O$. Il résiste à l'action de l'eau bouillante et des acides aqueux, ce qui permet de conclure que le groupe acétyle est uni à l'azote et qu'il ne remplace pas l'hydrogène du groupe OH. En outre, il est identique avec le produit d'addition du chloral et de l'acétamide décrit par M. Jacobsen et par M. Wallach (t. XV, p. 217, et t. XVII, p. 406).

Le chlorure d'acétyle est sans action ultérieure sur l'acétyle-chloral-ammoniaque à froid; mais à 120°, en tubes scellés, il fournit un nouveau produit, soluble dans l'éther et s'en déposant par l'évaporation en aiguilles blanches, retenant un produit visqueux jaune, dont on le débarrasse par dissolution dans l'acide acétique cristallisable chaud ; la solution acétique froide, additionnée d'un peu d'eau glacée, laisse déposer le nouveau corps en prismes volumineux et limpides, fusibles à 117-118°, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'alcool froid. Leur composition est exprimée par la formule $C^6H^8O^3AzCl^3$; c'est un dérivé diacétylé.

Traité par l'eau chaude, ce dérivé se dédouble en acide acétique et acétyle-chloral-ammoniaque fusible à 156°, ce qui montre

que le second groupe acétyle remplit une autre fonction que le premier et qu'il est entré dans le groupe hydroxyle ; la présence d'un groupe hydroxylique dans le chloral-ammoniaque est ainsi démontrée. Le dérivé diacétylé est constitué suivant la formule

$$CCl^3\text{-}CH<^{O.C^2H^3O}_{AzH.C^2H^3O}$$

qui conduit ainsi à la formule $CH^3—CH<^{OH}_{AzH^2}$ pour l'aldéhyde-ammoniaque.

Recherches sur l'esprit de bois brut; par **MM. G. KRÆMER et M. GRODSKI** (1).

Les premiers produits de la distillation de l'esprit de bois renferment de l'aldéhyde. Mais il est probable que la majeure partie de cette dernière formée originairement fournit la *diméthylacétal* (bouillant à 63-64°), que M. Dancer a retiré autrefois (*Bull.* (2), t. III, p. 292) de l'esprit de bois brut, et que les auteurs ont reconnu être un produit constant.

Les portions distillant entre 70 et 90°, étant traitées par le bisulfite de sodium, fournissent sans grande difficulté la méthyléthylacétone bouillant de 80 à 85° (cette acétone bout d'après M. Popoff, à 79-81°).

Les acétones supérieures se rencontrent en même temps que l'alcool allylique (t. XXIV, p. 30 et 32) dans les dernières portions, qui sont douées d'une odeur spéciale. On enlève l'alcool allylique par l'agitation avec l'eau, puis l'on combine les acétones au bisulfite de sodium. Parmi ces dernières se trouve un produit bouillant à 129-131°, et qui est sans doute celui déjà signalé par M. Claisen (t. XXVI, p. 172) ; sa composition se rapproche de la formule empirique C^5H^8O ; les auteurs pensent que ce composé, qui forme avec le bisulfite une combinaison solide, est une acétone condensée.

Les huiles insolubles dans la solution de bisulfite ont été spécialement examinées; les auteurs les avaient, dans un premier travail (t. XXIV, p. 31), envisagées comme renfermant principalement de l'oxyde de mésityle et de la phorone.

La distillation fractionnée de ces produits, qui est longue et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1920.

pénible, n'a pu conduire à aucun résultat précis. L'analyse des fractions passant de 130 à 140° et de 165 à 175°, a conduit aux formules empiriques $C^8H^{12}O$ et $C^{10}H^{16}O$ qui ne sont nullement justifiées par les densités de vapeur (52,18 et 57,95 au lieu de 62 et 76).

L'action du brome sur ces produits n'a donné de même aucun résultat permettant d'arriver à la connaissance de leur constitution.

L'action du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique donne naissance à de l'acide acétique (avec un peu d'acide propionique), de l'acide carbonique et des produits de condensation. Cette dernière circonstance a engagé les auteurs à choisir un agent n'exerçant qu'une action condensatrice; ils ont fait usage du chlorure de zinc.

La portion de 165 à 175 (80cc) fut traitée au bain d'huile par le chlorure de zinc fondu (10 gr). Au bout d'un certain temps, il se sépare une huile légère qui, lavée avec de l'acide sulfurique, puis séchée sur du sodium, distillait à 175-183°. Son analyse et sa densité de vapeur ont montré que cette huile est du *cymène* $C^{10}H^{14}$. L'acide sulfurique concentré conduit au même résultat que le chlorure de zinc, mais on obtient moins de cymène, une partie en était polymérisée.

Les portions de 134 à 140° ont fourni, par le même traitement, du *xylène* C^8H^{10}, bouillant à 138-143°.

On sait que M. Cahours (1) avait déjà observé la présence du toluène, du xylène et du cumène dans les parties lourdes de l'esprit de bois, traitées par l'acide sulfurique.

Il est à présumer que ces carbures aromatiques ne préexistent pas dans l'esprit de bois brut, mais qu'ils résultent de l'action condensatrice de l'acide sulfurique ou de chlorure de zinc sur les composés acétoniques.

Après quelques spéculations théoriques sur la génération de ces carbures en partant des acétones, les auteurs concluent que le xylène obtenu est l'*isoxylène ;* il n'est pas oxidé par l'ébullition prolongée avec l'acide azotique étendu (Fittig), et fournit l'acide isophtalique par l'action du mélange chromique.

Quant au cymène, il est identique à la diméthyléthylbenzine de M. Jacobsen (t. XXIV, p. 73).

(1) *Comptes rendus*, t. xxx, p. 319.

Sur le dosage de l'alcool méthylique; par MM. G. KRÆMER et M. GRODSKI (1).

Les auteurs ont déjà, dans une note antérieure (t. XXIV, . 32), contrôlé la méthode proposée par M. Krall (t. XXI, p. 90) t consistant à transformer 5cc d'alcool méthylique en iodure de méthyle. L'alcool méthylique pur devrait donner 7cc,8 d'iodure de méthyle, en réalité on n'en obtient que 7cc,2. La perte avait été attribuée en partie à une condensation imparfaite des vapeurs d'iodure de méthyle, en partie à la production de produits phosphométhyliques fixes. Les auteurs ont reconnu depuis que cette dernière supposition n'est pas fondée.

De nouvelles déterminations ont été effectuées avec un alcool méthylique purifié par sa transformation en formiate et par la saponification de cet éther.

Le formiate de méthyle se prépare avec la plus grande facilité par la digestion de l'alcool méthylique avec l'acide formique de , 22 de densité. Il bout à 31, 6-32,4° (pression de 764mm,8). Dense à 15°=0,9797 (H. Kopp a indiqué 0,9437 à 0°).

5cc d'alcool méthylique ainsi purifié ont donné jusqu'à 7cc,45 d'iodure de méthyle, au lieu de 7cc,8. La perte de 0cc,35, qui est la perte minimum observée, doit être attribuée à une condensation complète de l'iodure et à la formation d'une petite quantité de méthylphosphine.

Les auteurs ont recherché quelle pouvait être l'influence sur le dosage de la présence du diméthylacétal qui accompagne toujours l'alcool méthylique dans l'esprit de bois.

5cc de diméthylacétal ont donné 5cc,3 d'iodure de méthyle, chiffre qui montre que les deux groupes méthyliques ont seuls été transformés en iodure, le chiffre théorique est 5cc,8.

Le diméthylacétal bouillant dans le voisinage de l'alcool méthylique doit facilement accompagner celui-ci dans ses rectifications, et sa présence exerce une influence notable sur le dosage. Un mélange de 10 % de diméthylacétal et de 90 % d'alcool méthylique, par exemple, a fourni 7cc,23 d'iodure de méthyle ce qui, après le rapport $\frac{7,23}{7,45}$ conduirait à admettre 97,1 % d'alcool méthylique. Un mélange à parties égales a donné 6cc,2 d'iodure de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1928.

méthyle, ce qui indiquerait la présence de $\frac{6,2}{7,45} = 83,2$ °/₀ d'alcool méthylique.

Les auteurs se proposent d'étudier l'action du méthylacétal et des autres produits accompagnant l'alcool méthylique sur l'aniline, pour voir s'ils exercent une action perturbatrice dans la préparation de la méthylaniline.

Pensant que la densité de vapeur de l'alcool méthylique pourrait donner une indication précise sur son degré de pureté (densité de vapeur de l'alcool méthylique = 16 (H=1) ; de l'acétone = 29 ; du méthylacétal = 45), les auteurs ont pris la densité de vapeur des mélanges d'alcool méthylique (90 °/₀) et de diméthylacétal (10 °/₀). Le nombre théorique pour ce mélange serait $\frac{16\times9+45\times1}{10} = 18,9$; le nombre trouvé a été 17,5. — Un mélange à volumes égaux des mêmes composés a donné de même 23,9 pour la densité de vapeur, au lieu de 31,2. Ces résultats sont jusqu'à présent inexplicables, car le diméthylacétal lui-même et pur fournit la densité théorique 45.

Le diméthylacétal a été préparé en faisant digérer pendant 24 heures au bain-marie, dans des matras scellés, 2 litres d'alcool méthylique, 1 litre d'aldéhyde et 0 lit. 25 d'acide acétique cristallisable ; agitant à plusieurs reprises le produit avec de la soude de 1,12 de densité, faisant digérer avec de la potasse fondue et rectifiant finalement sur une nouvelle quantité de potasse. Il distillait à 63,2-64°8 sous la pression normale. Densité = 0,8554 à 15°. Densité de vapeur trouvée = 44,55, la densité théorique étant 45 (H=1).

Sur l'acide dichloropropionique dérivé du dichloropropionitrile ; par MM. H. BECKURTS et R. OTTO (1).

Préparation de l'acide α dichloropropionique. — On chauffe vers 120° 1 p. de dichloropropionitrile CH^3-CCl^2-CAz (*Voy.* t. XXVIII, p. 10) avec 2 à 3 p. d'un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'eau. On chauffe au cohobateur aussi longtemps que la couche supérieure est en ébullition. On décante ensuite celle-ci et on la rectifie. L'acide α dichloropropionique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1876.

ainsi produit, bout à 185-190° (les auteurs avaient indiqué précédemment 190-195°); il ne se solidifie pas à — 8°.

Les α dichloropropionates sont décomposés par la chaleur, avec production de chlorure métallique; leur solution éprouve la même décomposition, surtout en présence d'un excès de base. Ils sont, en général, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de potassium $C^3H^3Cl^2O^2K+6H^2O$. — Aiguilles brillantes, qui se décomposent déjà à 60-70°.

Sel d'ammonium $C^3H^3Cl^2O^2(AzH^4)$. — Lamelles blanches.

Sel d'argent $C^3H^3Cl^2O^2Ag$. — Petites aiguilles blanches, peu solubles. Le sel sec se décompose déjà à la température ordinaire.

Sel de calcium $(C^3H^3Cl^2O^2)Ca+3H^2O$. — Aiguilles blanches, à éclat vitreux ou soyeux, groupées en gerbes. Il ne se décompose que vers 120°. Le *sel de baryum* forme des tables rhomboïdales limpides, renfermant H^2O qu'elles perdent à 80° en devenant opaques. Il se décompose rapidement par l'ébullition avec l'alcool absolu.

Sel de zinc $(C^3H^3Cl^2O^2)^2Zn+H^2O$. — Aiguilles ressemblant au sulfate de zinc. Il se déshydrate à 60° et se décompose à 80°

Ether méthylique. — Liquide incolore, doué d'une odeur de fruits, bouillant à 143-144° (non corrigé). L'*éther éthylique* bout à 156-157°

Ether allylique. — Liquide jaunâtre, bouillant à 176-178° en se décomposant.

Ether isobutylique. — Liquide distillant à 183-185°, en se décomposant en partie. Il possède une odeur agréable d'ananas.

Action de H naissant sur l'acide α dichloropropionique. — Le zinc et l'acide sulfurique transforment à froid l'acide dichloré α en acide propionique. (L'acide dibromé α se comporte de même, ainsi que l'ont montré MM. Philippi, Caspari et Tollens, tandis que l'acide dibromé β se convertit en acide acrylique). Cet acide propionique distille à 138-139° (non corr.) et son éther à 96-97°.

Transformation en acide chloracrylique. — Le dichloropropionate α d'argent se décompose déjà à la température ordinaire; à l'ébullition, cette décomposition est très-rapide et tout l'argent se sépare à l'état de AgCl.

$$C^3H^3Cl^2O^2Ag=C^3H^3ClO^2+AgCl.$$

Les autres α dichloropropionates éprouvent plus ou moins fa-

cilement la même décomposition. L'acide produit donne un sel calcique cristallisé en petites aiguilles solubles, ayant pour composition $(C^3H^2ClO^2)^2Ca+7H^2O$. Cet acide chloracrylique doit être différent de celui que fournit l'acide β dichloropropionique. Il a sans doute pour constitution $CH^2=CCl—COOH$.

Sur les acides β amidopropionique et β guanido-propionique; par **M. E. MULDER** (1).

La marche que l'on suit pour obtenir l'acide β amidopropionique consiste à traiter par l'ammoniaque l'acide β iodopropionique, obtenu lui-même à l'aide de l'acide glycérique.

Acide glycérique. — On introduit dans une haute éprouvette 50 grammes de glycérine du commerce, étendu de 50 grammes d'eau et on y fait couler, à l'aide d'un tube à entonnoir, 50 grammes d'acide azotique fumant. Après 3 à 4 jours, on concentre aux $^3/_5$ au bain-marie et l'on abandonne la masse sirupeuse à elle-même pendant quelque temps. Le produit de 18 opérations semblables est alors étendu de 11 litres d'eau et additionné peu à peu de 2^{kgr}, 400 de carbonate de plomb. Après 24 heures, on chauffe vers 65°, on décante et on fait cristalliser le glycérate de plomb. Le résidu, auquel on a rajouté les eaux-mères, est repris à plusieurs reprises par de nouvelles quantités d'eau. Les dernières eaux-mères ne fournissent qu'un glycérate très-impur. 1 kilogramme de glycérine donne ainsi 0^{kgr}, 500 environ de glycérate de plomb.

Acide β iodopropionique. — On décompose 150 grammes (par portions de 25 grammes) de glycérate de plomb par H^2S, on filtre et on évapore à une douce chaleur, jusqu'à un volume de 150^{cc}. On ajoute à cette solution 203 p. d'iode et, peu à peu, une solution de 25 grammes de phosphore dans le sulfure de carbone. Le mélange s'échauffe par suite de la combinaison du phosphore et de l'iode, ce qui suffit pour chasser le sulfure de carbone. L'iodure de phosphore agit alors sur l'acide glycérique, avec dégagement de IH ; par le refroidissement, l'acide β iodopropionique formé se prend en masse. Son rendement est de 50 % du rendement théorique.

Acide β amidopropionique. — L'auteur a employé, en le modi-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1902.

ant un peu, le procédé suivi par M. Heintz pour la préparation u glycocolle par l'acide chloracétique (t. X, p. 253). On dissout p. d'acide β iodopropionique dans 20 p. d'ammoniaque ordinaire ; près quelques semaines, on évapore la solution avec addition de tharge, on épuise le résidu par l'eau, on traite la solution par hydrogène sulfuré et on l'évapore au bain-marie, puis dans le ide. On exprime le résidu solide dans du papier, on le dissout ans l'eau et on précipite par l'alcool, en fractionnant le précipité. 'acide β amidopropionique ainsi obtenu est pur; il fond vers 180°. es cristaux obtenus par l'évaporation de la solution aqueuse, ans addition d'alcool, sont assez volumineux et fusibles à 190°. l est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Il ne se forme pas d'acide dilactamidique dans cette opération.

L'acide β amidopropionique se décompose par la fusion suiant l'équation :

$$AzH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH = AzH^3 + CH^2{=}CH^2\text{-}COOH.$$

L'acide acrylique formé se retrouve en partie libre, en partie ransformé en produits incolores solides. La décomposition de 'acide β amidopropionique est donc analogue à celle qu'éprouvent l'acide β iodopropionique et l'acide hydracrylique (ou éthylélolactique)

$$\underset{\underset{OH}{|}}{CH^2}\text{-}CH^2\text{-}COOH = H^2O + CH^2{=}CH\text{-}COOH.$$

Acide β guanidopropionique. Cet acide, obtenu par l'action de a cyanamide sur l'acide β amidopropionique (t. XXV, p. 560), tant soumis à l'action de la chaleur, ne perd pas d'eau, mais sa lécomposition paraît se faire suivant l'équation :

$$AzH{=}C\left<\begin{matrix}AzH^2\\AzH\end{matrix}\right.\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH = AzH{=}C\left<\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. + CH^2{=}CH\text{-}COOH.$$

L'acide β guanidopropionique fournit un chlorhydrate très-déquescent $C^4H^7Az^3O^2.HCl + H^2O$, qui cristallise dans l'alcool en iguilles. Chauffé à 130-140°, ce sel perd son eau de cristallisaon, puis se décompose à une température plus élevée.

Sur les thialdéhydes; par **M. M. KLINGER** (1).

Les aldéhydes de la série grasse diffèrent des aldéhydes aroatiques dans l'action que leur fait subir l'hydrogène sulfuré. Les

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1893.

premières ne donnent pas directement la thialdéhyde correspondante, ce que font, à une exception près, toutes les aldéhydes aromatiques.

Aldéhyde thiacétique. — M. Pinner a montré que l'hydrogène sulfuré transforme l'aldéhyde en une huile incolore, qui a pour composition $CH^3CHS.CH^3CHO$ et qui se dédouble sous l'influence de l'acide sulfurique en donnant la thiacétaldéhyde solide $C^6H^{12}S^3$ (Hofmann) et de l'aldéhyde. Or, d'après la proportion de thialdéhyde sulfurée (85 à 97 %) produite, le dédoublement indiqué par M. Pinner (57,7 %) est erroné. Il en est de même de la conclusion tirée de la densité de vapeur observée. Cette densité, 61,3, correspond sensiblement à la formule moléculaire $C^4H^8S^2$ et non au dédoublement en $C^6H^{12}S^3+3C^2H^4O$; la densité de vapeur théorique du mélange de ces produits est exprimée par le nombre 39 et non par 61,2, suivant le calcul, évidemment fautif, de M. Pinner.

Les chlorures d'acétyle et de benzoyle agissent énergiquement sur la thiacétaldéhyde, mais celle-ci éprouve simplement une polymérisation et le chlorure ne prend pas part à la réaction, à moins qu'on n'élève la température. Le produit polymérisé cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 125-126° et bouillant à 145-150°. Ce corps est soluble dans l'éther et, à l'ébullition, dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique. Il est volatil avec la vapeur d'eau et donne avec le nitrate d'argent des combinaisons ayant pour formules émpiriques $C^6H^{12}S^3$, AzO^3Ag et $C^6H^{12}S^3$, $3AzO^3Ag$. Cette dernière cristallise en lamelles nacrées; la première, en aiguilles incolores et compactes. Elles sont peu solubles dans l'alcool bouillant et font explosion à une douce chaleur

Thiobenzaldéhyde. — L'hydrogène sulfuré, dirigé à travers une solution alcoolique d'aldéhyde benzoïque, donne, suivant la concentration, des flocons amorphes rougeâtres ou une huile solidifiable; le produit est le même dans les deux cas. On le purifie par lavage à l'alcool et au carbonate de soude, dissolution dans la benzine ou le chloroforme et précipitation par l'alcool ou par l'éther. C'est la *thiobenzaldéhyde* $C^6H^5.CSH$, qui se ramollit à 83-85°

La *thiobenzaldéhyde* est polymérisée dans les mêmes conditions que la thiacétaldéhyde. Le produit polymérisé est soluble dans l'acide acétique bouillant, moins soluble dans l'alcool, la

benzine ou le chloroforme. Il cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 225-226°.

Traitée par le cuivre, la thiobenzaldéhyde est facilement désulfurée, en produisant principalement du stilbène :

$$2C^6H^5.CHS + 2Cu = 2CuS + \begin{matrix} C^6H^5.CH \\ \| \\ C^6H^5.CH \end{matrix}.$$

Action du pentachlorure de phosphore sur les amides;
par **M. O. WALLACH** (1).

Nous ne ferons qu'indiquer la publication de ce mémoire étendu, les points qu'il traite ayant déjà fait l'objet d'une série de comptes rendus (t. XXII, p. 183; t. XXIV, p. 136 et 292; t. XXVI, p. 184 et 274).

Transformation de l'acide ricinoléique en acide stéarique;
par **MM. Ad. CLAUS et HASSENKAMP** (2).

L'acide ricinoléique $C^{18}H^{34}O^3$ a été préparé en soumettant le savon de l'huile de ricin à des précipitations fractionnées par le chlorure de calcium. Après séparation du premier tiers de la précipitation, on obtient le ricinoléate de calcium, qui représente les $^2/_3$ du précipité total; on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

L'action de l'acide iodhydrique sur l'acide ricinoléique ne fournit que des résultats peu satisfaisants. Mais en traitant cet acide, délayé dans l'eau, par le phosphore et l'iode, on obtient une huile brunâtre dense, qui a pour composition $C^{18}H^{33}IO^2$; les auteurs nomment ce produit *acide iodostéaridénique*. Cet acide fixe facilement Br^2. Traité par l'hydrogène naissant (zinc et acide chlorhydrique), il fixe de même H^2 et se transforme en *acide stéarique*. L'acide iodhydrique ne produit pas cette hydrogénation.

L'acide stéarique produit fond à 68-69° et cristallise dans l'alcool comme l'acide stéarique ordinaire. Son éther fond à 33°; M. Heintz a indiqué 33°,7.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIV, p. 1 à 128.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1916.

Sur les principes azotés de la betterave; par MM. E. SCHULZE et A. URICH (1).

Le sucre exprimé des betteraves renferme, indépendamment de l'albumine, des nitrates, des traces de sels ammoniacaux et de bétaïne, une *amide de l'acide glutamique*. Cette amide, à la vérité, n'a pas pu être isolée directement, mais son existence ressort de ce fait que le suc, traité préalablement par l'acide chlorhydrique, fournit l'*acide glutamique*.

Voici la marche suivie pour retirer ce dernier : le suc a été précipité par le sous-acétate de plomb, et la liqueur filtrée a été bouillie pendant quelques heures avec HCl, puis additionnée d'acétate de plomb. La solution, séparée du précipité de chlorure de plomb donne, par l'addition de beaucoup d'alcool, un précipité de glutamate, de chlorure et de traces d'aspartate de plomb. Ce précipité fut décomposé par H^2S, et la solution, privée de HCl par l'oxyde d'argent, fut évaporée à cristallisation. L'acide glutamique se dépose en croûtes cristallines qu'on purifie par transformation en sel de cuivre. Les eaux mères de l'acide glutamique renferment l'acide aspartique.

Cet acide glutamique se présente en lamelles irrégulières ou en tables orthorhombiques brillantes; il se distingue en outre de celui de Ritthausen par son point de fusion, situé à 188-190° ; celui de Ritthausen fond à 135-140° et cristallise en octaèdes ou en tétraèdes orthorhombiques. Les auteurs croyaient d'abord avoir affaire à un isomère, mais l'examen du chlorhydrate et du sel acide de baryum a montré que ces combinaisons sont semblables à celles décrites par MM. Hlasiwetz et Haberman; le sel de cuivre a paru de même identique au glutamate de cuivre de Ritthausen.

Pour trancher la question d'isomérie, les auteurs ont soumis leur acide glutamique à l'action de l'acide azoteux, et ils ont obtenu ainsi l'*acide pyrotartrique normal*, qui a été caractérisé d'après les indications de M. Markownikoff. Leur acide était donc bien l'acide glutamique ou amidopyrotartrique normal.

L'acide glutamique n'existe pas à l'état libre ou à l'état de sel dans le suc de betteraves, car ce suc n'en fournit pas s'il n'est pas traité préalablement par l'acide chlorhydrique ; comme cette

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 85. — Corresp. suisse.

action donne naissance en même temps à du sel ammoniac, il faut admettre que l'acide glutamique existe dans le suc sous forme d'amide, probablement $C^5H^8O^3.AzH^2$ (glutamine, homologue de l'asparagine). D'après la quantité d'ammoniaque formée dans la décomposition de ce corps, contenu dans le suc de betteraves, par HCl, ce suc renferme en moyenne 0,45 % de glutamine, y compris la petite quantité d'asparagine qui se dédouble en même temps en ammoniaque et acide aspartique. Les auteurs rappellent en terminant que M. Scheibler a déjà signalé dans les mélasses la présence d'un homologue de l'acide aspartique (t. XII, p. 470).

Sur la présence de l'amide glutamique dans les semences des cucurbitacées; par M. Ern. SCHMIDT et J. BARBIERI (1).

Les auteurs ont constaté la présence de la glutamine dans les graines de citrouille, après leur germination. Ils ont retiré de 100 grammes de graines, abandonnées pendant 16 jours à la germination, 1 gramme d'acide glutamique. La marche suivie pour extraire cet acide est à peu près la même que celle décrite dans la note précédente. Les graines ne renferment pas de glutamine avant leur germination.

De l'action des métaux alcalins sur le succinate d'éthyle; par M. F. HERRMANN (2).

Le sodium, en agissant sur le succinate d'éthyle, donne naissance, ainsi que l'a montré l'auteur (t. XXV, p. 302), au *disuccinate* ou *succinosuccinate diéthylique* :

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array},$$

composé déjà obtenu par M. Fehling et décrit aussi par M. Ira Remsen (t. XXVI, p. 280).

Cet éther éprouve, en solution alcaline, une décomposition spontanée, que l'auteur a étudiée dans le but d'en établir la con-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 199.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 107.

stitution. Il a étudié cette décomposition au contact de l'air. Il n'a jamais observé la régénération de l'acide succinique, contrairement aux indications de M. Fehling.

Décomposition du disuccinate diéthylique par les alcalis à l'abri de l'air. — La solution alcaline jaune, recouverte d'une couche de benzine pour empêcher l'action de l'air, fut saturée après deux heures par un courant de CO^2, pour séparer l'éther disuccinique non modifié, filtrée rapidement et sursaturée par l'acide acétique. Il se déposa ainsi une poudre cristalline verdâtre, légèrement acide, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, encore moins dans l'eau froide, fusible à 98°, en perdant CO^2. L'eau bouillante dissout ce produit avec un vif dégagement du même gaz.

L'analyse de ce composé a conduit à la formule du *disuccinate monoéthylique*. Cet éther, en perdant CO^2, se convertit en *succinopropionate d'éthyle* :

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}CO\text{-}CH.CO^2C^2H^5 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOH \end{array} = CO^2 + \begin{array}{l} CH^2\text{-}CO\text{-}CH.CO^2C^2H^5 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2 \end{array}$$

Ce dernier est un liquide oléagineux inodore, à saveur très-amère, soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide et ne distillant pas sans décomposition. Sa solution colore le chlorure ferrique en violet, ce que fait aussi le disuccinate monoéthylique.

Les eaux-mères du disuccinate monoéthylique fournissent, par l'addition d'acide sulfurique étendu, un précipité cristallin jaunâtre que l'auteur pense être l'*acide disuccinique* lui-même. Ce produit est peu soluble dans l'eau froide, décomposable par l'eau bouillante avec dégagement de CO^2 ; sa solution colore le chlorure ferrique en violet.

Enfin, la liqueur qui a laissé déposer ce dernier produit en renferme un troisième, qu'on n'a pas pu isoler à l'état de pureté. Par l'évaporation de la solution acide, il reste une masse foncée à laquelle l'alcool enlève un produit poisseux. Soumis à la distillation sèche, ce dernier fournit de belles aiguilles fusibles à 169° et présentant tous les caractères de l'*hydroquinone*.

Si, après une action prolongée de la potasse sur le disuccinate diéthylique, on sature la solution par l'acide sulfurique et qu'on y ajoute du brome en grand excès, on obtient des lamelles dorées qui sont un mélange de dérivés bromés de la *quinone*.

Décomposition du disuccinate diéthylique au contact de l'air.

— A côté des produits précédents, il s'en forme d'autres, résultant d'une oxydation. La solution devient peu à peu d'un brun foncé et donne alors, par l'addition d'un acide, un précipité ulmique brun. Mais si l'on arrête l'action lorsque la solution est seulement devenue brune, qu'on neutralise par l'acide acétique, et qu'on précipite le liquide filtré par l'acide sulfurique, on obtient des produits cristallins d'un jaune plus ou moins foncé. Ceux-ci renferment, outre l'acide succinique, un acide facile à purifier par cristallisation dans l'eau bouillante. Cet acide se présente en longues aiguilles enchevêtrées, d'un jaune brunâtre, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, avec une légère fluorescence verdâtre. Il est infusible et difficilement sublimable. Ses solutions sont colorées en bleu foncé par le chlorure ferrique. Chauffé avec de la potasse, il fournit un produit présentant tous les caractères de l'hydroquinone.

L'analyse de cet acide a conduit à la formule $C^8H^6O^6$, qui est celle d'un *acide hydroquinonedicarboxylique* $C^6H^4O^2(COOH)^2$, dans lequel les deux groupes CO^2H doivent occuper vis-à-vis l'un de l'autre la position *para*.

Recherches sur les transpositions moléculaires; par **MM. V. MEYER, J. BARBIERI et Fr. FORSTER** (1).

Parmi les transpositions moléculaires les plus inexplicables, il faut citer celle qui accompagne la transformation de la butylamine normale en alcool isobutylique primaire, par l'action des acides azoteux, observée par MM. Linnemann et Zotta (t. XVII, p. 508). Les auteurs, ayant répété l'expérience de ces savants, ont reconnu que cette assertion est erronée. L'alcool primaire qui se forme est l'alcool butylique normal; il se produit en outre de l'alcool butylique secondaire et beaucoup de butylène normal (qui, par fixation d'eau, fournit l'alcool secondaire). Nous renvoyons au mémoire original pour le détail des expériences.

Recherches sur l'acide méthazonique; par **M. C. KIMICH** (2).

M. Lecco a donné le nom d'acide méthazonique à un acide qui se produit par l'action de la soude alcoolique sur le nitrométhane

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 130.
(2) *Deustche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 140.

(t. XXVII, p. 24). Le sel de sodium de cet acide donne les réactions suivantes avec les solutions métalliques.

Acétate de plomb : précipité jaune rougeâtre. — SO^4Zn : précipité blanc. — SO^4Cd : précipité jaune clair. — SO^4Cu : précipité vert foncé. — $(AzO^3)^2Hg$: précipité noir. — $HgCl^2$: précipité jaune (renfermant $C^2H^3Az^2O^3$-Hg-Cl). — AzO^3Ag : précipité jaune d'œuf, noircissant bientôt. Ces sels ne sont pas faciles à obtenir purs. Comme l'acide lui-même est très-altérable, l'auteur a cherché à en obtenir des dérivés qui permissent de mettre sa composition hors de doute.

Acide azophénylméthazonique. — Il se dépose en flocons rouge orange par l'addition du nitrate de diazobenzol à une solution de 5 grammes de méthazonate de sodium dans $^1/_2$ litre d'eau. On le purifie par dissolution dans la potasse faible, décoloration par le charbon animal et précipitation par l'acide sulfurique étendu. Il cristallise dans l'alcool ou l'éther en fines aiguilles rouge orange, fusibles à 164° en se décomposant ; chauffé brusquement, il détone. Il est presque insoluble dans l'eau. Les alcalis le dissolvent avec une couleur rouge ; l'acide sulfurique concentré, avec une couleur jaune.

Son analyse a conduit à la formule $C^8H^8Az^4O^3$ et sa formation a lieu en vertu de l'équation :

$$C^2H^3NaAz^2O^3+C^6H^5Az^2AzO^3=AzO^3Na+C^6H^5Az^2.C^2H^3NaAz^2O^3.$$

La solution aqueuse de son sel de sodium donne un précipité jaune avec les sels de Cd, de Zn et avec $HgCl^2$; avec SO^4Cu, un précipité vert ; avec $(AzO^3)^2Hg$ un précipité noir ; avec AzO^3Ag, un précipité rouge, qui noircit rapidement. Tous ces sels sont basiques et hydratés.

Le *sel de sodium*

$$C^8H^7Az^4O^3Na+NaOH+H^2O \quad \text{ou} \quad C^8H^6Az^4O^3Na^2+2H^2O$$

forme une masse cristalline rouge. Sa composition rappelle celle du sel de sodium de l'azonitrodiphényle de MM. Meyer et Ambühl.

Le *sel de baryum* $(C^8H^7Az^4O^3)^2Ba+Ba(OH)^2$, soit $C^8H^6Az^4O^3Ba+H^2O$ forme une poudre rouge pourpre qu'on obtient par l'addition d'eau de baryte à la solution alcoolique de l'acide libre.

Acide azoparacrésylméthazonique $C^6H^4<^{CH^3}_{Az^2C^2H^3Az^2O^3}$. —

Il s'obtient comme le composé phénylique et cristallise en belles aiguilles de couleur orange, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 154° en se décomposant.

La composition de ces acides confirme celle assignée par M. Lecco à l'acide méthazonique.

Réduction de l'acide méthazonique. — Cette réduction, effectuée par l'amalgame de sodium, donne naissance à de l'hydroxylamine, qui fait bientôt place à l'ammoniaque; on n'a pas observé la formation d'acides volatils, non plus que celle d'alcools, d'acétones ou d'aldéhydes; le liquide privé d'ammoniaque ne renferme qu'un corps brun noir. Cette expérience ne fournit donc aucune donnée sur la nature de l'acide méthazonique.

Formation des quinones au moyen de l'acide chlorochromique; par M. A. ETARD (1).

L'ébullition, dans un appareil à reflux, de 1 partie d'acide chlorochromique CrO^2Cl^2 avec 3 parties de benzine donne naissance à de la quinone. Quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on sépare du mélange, devenu noir, une huile jaune qui est de la benzine en excès, tenant en dissolution de la quinone, facile à isoler à l'état d'hydroquinone, par l'action de SO^2. La benzine retient, en outre, une huile chlorée lourde, en partie soluble dans la potasse et qu'on n'a pu isoler à l'état de pureté.

La distillation lente du liquide séparé par l'eau, au bain d'huile à 125-130°, donne une solution colorée qui abandonne des aiguilles jaunes par l'évaporation; ces aiguilles sont la quinone, fusible à 115° et sublimable. La distillation brusque à feu nu donne de la quinhydrone.

Traitée comme la benzine, en n'ajoutant le réactif que peu à peu, la *nitrobenzine* donne un produit qui ne se trouve pas dans l'excès de nitrobenzine, mais dans les sels de chrome séparés par l'eau. Ces sels, décomposés à l'ébullition par un léger excès d'alcali, donnent, après concentration, avec l'acide sulfurique un précipité cristallisable dans l'eau bouillante et qui constitue la *nitroquinone* $C^6H^3(AzO^2)O^2$. Celle-ci cristallise en écailles jaunâtres et brillantes. Elle est soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'eau chaude. La potasse bouillante la dissout sans altération;

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 391.

l'acide sulfurique la dissout en la modifiant. Elle fond à 232° et se sublime peu après. Le sulfhydrate d'ammoniaque paraît la transformer en un dérivé amidé à fonction acide.

Le *phénol* est attaqué avec une grande violence par CrO^2Cl^2. Il faut employer ces corps en solutions sulfocarboniques à 20 % et refroidir. Quand une nouvelle addition de CrO^2Cl^2 ne produit plus de réaction, on verse le produit dans l'eau et on traite la partie aqueuse comme pour la séparation de la nitroquinone. On obtient ainsi un corps pulvérulent, blanchâtre, incristallisable, qui se ramollit au-dessous de 100°. L'analyse de ce produit conduit à la formule $C^{12}H^{10}O^3$ qui représente l'anhydride-éther de l'hydroquinone $C^6H^4\overset{OH}{\text{———}}O\overset{OH}{\text{———}}C^6H^4$.

Ce produit se transforme en quinone par l'oxydation. Sa solution potassique paraît fournir des dérivés métalliques.

Le chlorure CrO^2Cl^2 convertit le *chloroforme* en *chlorure de carbonyle* $COCl^2$; l'*acétate d'éthyle*, en acide acétique et aldéhyde, cette dernière résultant de l'oxydation de l'éthyle.

L'étude des produits chromiques formés dans toutes ces réactions montre que l'acide chlorochromique agit suivant l'équation

$$4CrO^2Cl^2 = Cr^2Cl^6 + 2CrO^3 + O^2 + Cl^2;$$

l'acide chromique formé peut à son tour contribuer à l'oxydation du produit.

Sur la préparation de la monométhylaniline ; par M. A. KERN (1).

L'auteur a cherché à préparer la monométhylaniline par l'action de l'iodure de méthyle sur l'aniline, en effectuant la réaction d'abord avec équivalents égaux des deux corps, soit seuls, soit en présence d'alcool méthylique destiné à régulariser la réaction ; mais il n'a obtenu qu'un mélange d'aniline et de diméthylaniline. En opérant ensuite avec 2 molécules d'aniline pour 1 molécule d'iodure de méthyle dans la prévision que la réaction se passe suivant l'équation

$$2C^6H^5.AzH^2 + CH^3I = C^6H^5AzH(CH^3) + C^6H^5AzH^2.IH,$$

l'iodhydrate obtenu était, dans le fait, de l'iodhydrate d'aniline

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 195.

pur. La partie liquide distillait presque en totalité au-dessous de 191°, densité = 0,9896, et les diverses parties de la distillation donnaient avec le chlorure de chaux la réaction de l'aniline et se concrétaient avec l'acide sulfurique; aucune d'elles en outre n'a fourni la combinaison acétylique caractéristique de la méthylaniline (t. XXII, p. 372). La quantité d'iodhydrate d'aniline (qui a été analysé) produite indique que la réaction a eu lieu d'après l'équation suivante et que le quart de l'aniline employée a dû se retrouver dans le mélange distillé, que l'auteur pense n'être formé que d'aniline et de diméthylaniline

$$3C^6H^5.AzH^2+2CH^3I=C^6H^5Az(CH^3)^2+2(C^6H^5AzH^2.IH).$$

Il en conclut que la monométhylaniline ne se produit jamais par l'action de l'iodure, du bromure ou du chlorure de méthyle sur l'aniline, la substitution portant toujours en même temps sur les deux atomes d'hydrogène du groupe AzH^2.

L'auteur cite à l'appui de cette conclusion une expérience de M. Ad. Weber relative à l'action de l'acide chlorhydrique sur la diméthylaniline, action qui donne, non de la monométhylaniline et du chlorure de méthyle, mais de l'aniline, de la diméthylaniline inaltérée et du chlorure de méthyle.

Il termine en indiquant la densité de deux mélanges d'aniline et de diméthylaniline ainsi que la manière dont ces mélanges se comportent à la distillation :

Diméthylaniline (D=0,9645)	75 %	Dens. = 0,9852; 85 % du mélange distillent au-dessus de 190°.
Aniline (D=1,0260 à 15°)	25	
Diméthylaniline.....	50	Dens. = 0,9942; 90 % du mélange distillent au-dessous de 190°.
Aniline.....	50	

Sur la monométhylaniline; par **M. P. HEPP** (1).

L'auteur confirme le fait signalé dans la note précédente, que l'on ne peut pas obtenir la monométhylaniline par l'action directe de l'iodure de méthyle sur l'aniline; mais il a obtenu cette base secondaire en partant, non de l'aniline, mais de l'acétanilide $C^6H^5AzH(C^2H^3O)$ ou plutôt de sa combinaison sodique.

On introduit dans un ballon, muni d'un réfrigérant, 4 parties

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 327.

l'acide sulfurique la dissout en la modifiant. Elle fond à 232° et se sublime peu après. Le sulfhydrate d'ammoniaque paraît la transformer en un dérivé amidé à fonction acide.

Le *phénol* est attaqué avec une grande violence par CrO^2Cl^2. Il faut employer ces corps en solutions sulfocarboniques à 20 % et refroidir. Quand une nouvelle addition de CrO^2Cl^2 ne produit plus de réaction, on verse le produit dans l'eau et on traite la partie aqueuse comme pour la séparation de la nitroquinone. On obtient ainsi un corps pulvérulent, blanchâtre, incristallisable, qui se ramollit au-dessous de 100°. L'analyse de ce produit conduit à la formule $C^{12}H^{10}O^3$ qui représente l'anhydride-éther de l'hydroquinone $C^6H^4\overset{OH}{\text{———}}O\overset{OH}{\text{———}}C^6H^4$.

Ce produit se transforme en quinone par l'oxydation. Sa solution potassique paraît fournir des dérivés métalliques.

Le chlorure CrO^2Cl^2 convertit le *chloroforme* en *chlorure de carbonyle* $COCl^2$; l'*acétate d'éthyle*, en acide acétique et aldéhyde, cette dernière résultant de l'oxydation de l'éthyle.

L'étude des produits chromiques formés dans toutes ces réactions montre que l'acide chlorochromique agit suivant l'équation

$$4CrO^2Cl^2 = Cr^2Cl^6 + 2CrO^3 + O^2 + Cl^2;$$

l'acide chromique formé peut à son tour contribuer à l'oxydation du produit.

Sur la préparation de la monométhylaniline ; par M. A. KERN (1).

L'auteur a cherché à préparer la monométhylaniline par l'action de l'iodure de méthyle sur l'aniline, en effectuant la réaction d'abord avec équivalents égaux des deux corps, soit seuls, soit en présence d'alcool méthylique destiné à régulariser la réaction; mais il n'a obtenu qu'un mélange d'aniline et de diméthylaniline. En opérant ensuite avec 2 molécules d'aniline pour 1 molécule d'iodure de méthyle dans la prévision que la réaction se passe suivant l'équation

$$2C^6H^5.AzH^2 + CH^3I = C^6H^5AzH(CH^3) + C^6H^5AzH^2.IH,$$

l'iodhydrate obtenu était, dans le fait, de l'iodhydrate d'aniline

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 195.

pur. La partie liquide distillait presque en totalité au-dessous de 191°, densité = 0,9896, et les diverses parties de la distillation donnaient avec le chlorure de chaux la réaction de l'aniline et se concrétaient avec l'acide sulfurique; aucune d'elles en outre n'a fourni la combinaison acétylique caractéristique de la méthylaniline (t. XXII, p. 372). La quantité d'iodhydrate d'aniline (qui a été analysé) produite indique que la réaction a eu lieu d'après l'équation suivante et que le quart de l'aniline employée a dû se retrouver dans le mélange distillé, que l'auteur pense n'être formé que d'aniline et de diméthylaniline

$$3C^6H^5.AzH^2+2CH^3I=C^6H^5Az(CH^3)^2+2(C^6H^5AzH^2.IH).$$

Il en conclut que la monométhylaniline ne se produit jamais par l'action de l'iodure, du bromure ou du chlorure de méthyle sur l'aniline, la substitution portant toujours en même temps sur les deux atomes d'hydrogène du groupe AzH^2.

L'auteur cite à l'appui de cette conclusion une expérience de M. Ad. Weber relative à l'action de l'acide chlorhydrique sur la diméthylaniline, action qui donne, non de la monométhylaniline et du chlorure de méthyle, mais de l'aniline, de la diméthylaniline inaltérée et du chlorure de méthyle.

Il termine en indiquant la densité de deux mélanges d'aniline et de diméthylaniline ainsi que la manière dont ces mélanges se comportent à la distillation :

Diméthylaniline (D=0,9645)	75 %	Dens. = 0,9852; 85 % du mélange distillent au-dessus de 190°.
Aniline (D=1,0260 à 15°)	25	
Diméthylaniline.....	50	Dens. = 0,9942; 90 % du mélange distillent au-dessous de 190°.
Aniline.....	50	

Sur la monométhylaniline; par **M. P. HEPP** (1).

L'auteur confirme le fait signalé dans la note précédente, que l'on ne peut pas obtenir la monométhylaniline par l'action directe de l'iodure de méthyle sur l'aniline; mais il a obtenu cette base secondaire en partant, non de l'aniline, mais de l'acétanilide $C^6H^5AzH(C^2H^3O)$ ou plutôt de sa combinaison sodique.

On introduit dans un ballon, muni d'un réfrigérant, 4 parties

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 327.

d'acétanilide, 1 partie de sodium et 25 parties de xylène rectifié, puis l'on chauffe à 130° pendant quelques heures.

Il se dégage de l'hydrogène et l'acétanilide sodée apparaît sous la forme d'une masse spongieuse blanche. Après refroidissement, on ajoute l'iodure de méthyle en quantité équivalente à celle du sodium employé, et l'on chauffe doucement. La réaction terminée, on distille la majeure partie du xylène et l'on fait bouillir pendant 1 jour le résidu avec de la potasse alcoolique ; on distille l'alcool, on sature par l'acide chlorhydrique, on distille le reste du xylène dans un courant de vapeur d'eau, on remet la base en liberté par la potasse et on la distille dans un courant de vapeur.

Pour purifier la monométhylaniline ainsi obtenue, on la fait bouillir avec du sulfure de carbone, un peu de potasse et de l'alcool ; l'aniline est convertie en sulfocarbanilide, tandis que la monométhylaniline n'est pas modifiée.

La monométhylaniline est un liquide incolore, à odeur caractéristique, distillant à 190-192° (corrigé) ; M. Hofmann avait indiqué 190-191° (*voy.* t. XXII, p. 372). Pour mettre sa nature hors de doute, l'auteur en a analysé le chloroplatinate et l'a soumise à diverses réactions : il l'a transformée en dérivé nitrosé, en dérivé acétylé et en dérivé benzoylé.

Méthylphénylnitrosamine $Az\begin{cases}C^6H^5\\CH^3\\AzO\end{cases}$. Huile jaune clair, à odeur aromatique, obtenue par l'addition d'azotite de potassium en solution aqueuse à une solution de la base dans l'acide chlorhydrique dilué.

Méthylacétanilide. Déjà décrite par M. Hofmann (*loc. cit.*) ; elle fond à 101-102°.

Méthylbenzanilide $C^6H^5.Az(CH^3)(C^7H^5O)$. Elle se forme par l'action du chlorure de benzoyle sur la méthylaniline et se sépare sous la forme d'une huile qui se prend à la longue en beaux cristaux, fusibles à 59°. Ceux-ci ont été mesurés par M. Schimper. Tables incolores, clinorhombiques ; faces h^1, g^1, p et quelquefois a^1 ; angle $p\ h^1 = 60°\ 20'$.

Action des chlorure, bromure et iodure de méthyle sur l'aniline; par M. A.-W. HOFMANN (1).

Les résultats en quelque sorte négatifs publiés sur ce sujet par M. Kern (voir p. 276) ont déterminé M. Hofmann à reprendre une série d'expériences pour démontrer la formation de la monométhylaniline dans l'action de l'iodure de méthyle, etc., sur l'aniline.

Pour caractériser la méthylaniline et la séparer de la diméthylaniline, le meilleur procédé consiste à la transformer en acétyle-méthylaniline, qui cristallise avec une grande facilité ; le mieux est d'opérer cette transformation par l'action de l'anhydride acétique. Pour écarter tous les doutes qui pourraient rester sur la conclusion tirée de la production d'acétyle-méthylaniline, l'auteur s'est assuré par une expérience directe que ce composé ne se forme pas par l'action de l'anhydride acétique sur la diméthylaniline; car on aurait pu avoir en effet

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}Az+\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^6H^5\end{matrix}\right\}AzCH^3+\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O.$$

Action du chlorure de méthyle sur l'aniline. — Du chlorure de méthyle bien lavé et sec fut dirigé à travers de l'aniline (150 gr.) maintenue en ébullition dans une série de 8 ballons, munis chacun d'un réfrigérent ascendant. Après deux heures, le chlorure de méthyle n'exerçant plus d'action, on arrêta l'opération. La masse cristalline fut traitée par l'éther, qui laissa 100 grammes de chlorhydate d'aniline ; la solution éthérée, traitée par l'acide sulfurique étendu, fournit encore 41gr,2 de sulfate d'aniline, soit en tout 98gr,2 d'aniline non transformée. Il y avait donc eu 51gr,8 d'aniline transformée en dérivés méthylés. L'examen de ces dérivés, soumis à l'action de l'anydride acétique, a montré qu'ils renferment au moins 43 % de monométhylaniline pour 57 % de diméthylaniline.

Action du bromure de méthyle. Une marche analogue à la précédente a fourni un mélange de dérivés méthylés contenant au moins 23,25 % de monométhylaniline et 76,75 % de diméthylaniline.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 588 à 601.

Action de l'iodure de méthyle (150 gram. aniline et 76 gram. CH^3I). Elle a donné un mélange de dérivés méthylés renfermant au moins 19,25 % de monométhylaniline et 80,75 % de diméthylaniline. Il s'est même formé de la monométhylaniline sans la présence d'un excès d'aniline (molécule pour molécule) ; la proportion atteignait 12,5 % de l'aniline transformée.

L'auteur a examiné au même point de vue les méthylanilines du commerce et a reconnu dans *toutes* la présence de la monométhylaniline (0,7 à 5,3 %).

La méthylaniline, d'où l'auteur a retiré il y a quelques années (t. XXII, p. 372) la monométhylaniline, avait été préparée dans la fabrique de M. Tillmanns à Crefeld, à l'aide d'un mélange de

40 p. chlorhydrate d'aniline
60 p. aniline
35 p. alcool méthylique.

Ce mélange était d'abord chauffé pendant 2 heures à 200°, puis, pendant 10 heures, de 235 à 240°. L'analyse du produit commercial y a accusé :

Aniline.....	25 %
Monométhylaniline.....	30
Diméthylaniline.....	45

Quant à ce qui est de l'action de l'acide chlorhydrique sur les méthylanilines, l'auteur montre, contrairement à l'expérience citée par M. Kern, que la diméthylaniline perd successivement, sans difficulté, ses deux groupes méthyliques lorsqu'on la chauffe dans un courant d'acide chlorhydrique. Si la quantité de ce dernier correspond à la composition du chlorhydrate de diméthylaniline, il se produit de la monométhylaniline, dont la présence est facile à caractériser par l'action de l'anhydride acétique.

Sur l'acide résorcine-trisulfureux ; par MM. J. PICCARD et A. HUMBERT (1).

L'acide résorcine-disulfureux cristallisé, décrit récemment par les auteurs (t. XXVIII, p. 123), étant chauffé à 200° en tubes scellés avec de l'acide sulfurique fumant, se dissout et se transforme en acide trisulfureux. On ne peut le séparer à l'état de sel de ba-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 182.

ryum, celui-ci étant à peu près aussi insoluble que le sulfate, même dans l'acide chlorhydrique. Les auteurs saturent le mélange acide par la craie et finalement par un lait de chaux : il se forme ainsi un sel calcique basique insoluble, qui reste mélangé avec le sulfate. On exprime le précipité et on le traite par l'acide chlorhydrique, qui dissout le résorcine-trisulfite de calcium. La solution acide est alors additionnée d'un grand excès de $BaCl^2$, pour précipiter le gypse, le *résorcine-trisulfite de baryum reste quelque temps en dissolution* (une fois précipité il ne se dissout plus dans l'acide chlorhydrique) ; on ajoute de l'ammoniaque, de manière à ne pas saturer complétement et on filtre rapidement. Après quelques heures, le sel de baryum commence à se déposer à l'état cristallin et le dépôt continue pendant 2 à 3 jours. L'analyse de ce sel conduit à la formule

$$[C^6H(OH)^2(SO^3)^3]^2Ba^3.$$

L'acide libre paraît être incristallisable, par suite de sa grande solubilité. Le *sel d'ammonium* se forme par la digestion à 100° du sel de baryum avec le carbonate ammonique. Le sel basique produit perd de l'ammoniaque par l'évaporation et se convertit en sel neutre. Il donne une coloration intense et stable, d'un rouge-violet, avec le chlorure ferrique. Le *sel de plomb* est un précipité cristallin, soluble dans l'acide acétique. Le *sel calcique* ne se dépose que si les solutions sont légèrement alcalines.

Sur la disulfocyanobenzine ; par M. S. GABRIEL (1).

Si l'on fait digérer à 100° le sel de plomb de la thiorésorcine (fusible à 27°) avec deux molécules d'iodure de cyanogène, en solution alcoolique, il se sépare de l'iodure de plomb et la solution renferme un corps qui est la *disulfocyano-benzine* (méta) $C^6H^4(CAzS)^2$. On précipite celle-ci par l'eau et on la fait cristalliser dans l'alcool. Elle cristallise en aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 54°, solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, l'éther, le sulfure de carbone, l'acide acétique cristallisable, moins solubles dans l'alcool froid. L'acide sulfurique concentré dissout à froid la disulfocyanobenzine sans l'altérer ; l'eau la précipite de nouveau de cette solution. Si l'on chauffe la solution sulfurique,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 184.

il y a dégagement de gaz et dépôt de flocons blancs. L'acide nitrosulfurique la transforme en dérivé *mononitré*, fusible à 150° et cristallisable dans l'alcool bouillant en courtes aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool froid et dans le sulfure de carbone, plus solubles dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique, et encore plus dans la nitrobenzine bouillante.

Sur les combinaisons orthodinitrées; par M. A. LAUBENHEIMER (1

La chlorodinitrobenzine, dont l'auteur a étudié récemment les isomères physiques et quelques réactions (t. XXVII, p. 125, 127), étant dissoute dans l'alcool absolu et saturée par l'ammoniaque, fournit après quelques jours une cristallisation abondante de chloronitraniline; la liqueur filtrée renferme de l'azotite d'ammonium :

$$C^6H^3Cl(AzO^2)^2+2AzH^3=C^6H^3Cl(AzO^2)(AzH^2)+AzO^2.AzH^4.$$

Purifiée, cette chloronitraniline forme de grandes lames brillantes, fusibles à 123°,5 (non corr.). Traitée par l'azotite d'éthyle, elle fournit la paranitrochlorobenzine, fusible à 83°, dont la nature a été constatée par sa transformation en chloraniline fusible à 69°5.

La chloronitraniline fusible à 123°5 renferme donc

$$C^6H^{\overset{(5)}{3}}Cl(\overset{(2)}{A}zO^2)(\overset{(1)}{A}zH^2);$$

elle est identique avec celle que MM. Beilstein et Kourbatow, obtenue à l'aide de la paranitro-métadichlorobenzine.

La réaction de l'ammoniaque sur les composés nitrés est encore peu étudiée. Les cas observés par M. Koerner et par M. Austen donnent à supposer que la réaction s'effectue dans les dérivés dinitrés grâce à la position *ortho* des deux groupes AzO^2 par rapport l'un à l'autre.

Ce point de vue a engagé l'auteur à étudier l'action de la soude et de l'ammoniaque sur l'orthodinitrobenzine (fusible à 117°). Si l'on fait bouillir cette dinitrobenzine avec de la soude étendue (densité de 1,055), elle se dissout avec un faible dégagement

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1826.

d'ammoniaque, et il se forme de l'azotite de sodium et de l'orthonitrophénol :

$$C^6H^4(AzO^2)^2+NaHO=C^6H^4(OH)AzO^2+AzO^2Na.$$

On purifie le nitrophénol par distillation avec la vapeur d'eau, transformation en sel de baryum et mise en liberté par un acide. Il fond à 44°8.

La réaction de l'ammoniaque alcoolique sur l'orthodinitrobenzine s'établit déjà lentement à froid; il se forme sans doute de l'orthonitraniline, mais le manque de matière a empêché l'auteur de poursuivre l'étude de cette réaction.

Sur les acides dinitrocrésylsulfureux; par M. H. SCHWANERT (1).

Le mélange des acides crésylsulfureux ortho et para, tel qu'on l'obtient par dissolution du toluène dans l'acide sulfurique, ainsi que les mêmes acides para et orthonitrés fournissent par leur ébullition avec l'acide azotique concentré, deux acides dinitrocrésylsulfureux. L'auteur décrit dans la présente note celui qui dérive de *l'acide orthonitrocrésylparasulfureux* (obtenu par nitration de l'acide crésylsulfureux pur ou par dissolution de l'orthonitrotoluène dans l'acide sulfurique d'après Beilstein et Kuhlberg). Après 2 à 3 jours d'ébullition de cet acide avec l'acide azotique concentré, la solution se prend par le refroidissement en une masse cristalline blanche, formée de grandes aiguilles groupées en mamelons. Cette masse se dissout dans l'eau, sauf un peu de nitrotoluène, et la solution renferme l'acide dinitré, qu'on purifie par transformation en sel barytique. Ce sel est peu soluble dans l'eau, tandis que celui de l'acide dinitrocrésylsulfureux (ortho) l'est beaucoup plus. Cette différence de solubilité permet d'obtenir ces acides dinitrés en partant directement du toluène. A un mélange de 1 partie de toluène et de 1 partie d'acide sulfurique fumant, on ajoute peu à peu 5 parties d'acide azotique de 1,5 de densité; on fait bouillir et on transforme les acides dinitrés produits en sel de baryum.

ACIDE DINITROCRÉSYLE-PARASULFUREUX

$$C^6H^2(AzO^2)^2.CH^3.SO^3H+2H^2O.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 28 et *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXVI, p. 342.

— Mis en liberté de son sel barytique par l'acide sulfurique, il cristallise par l'évaporation de sa solution en prismes rhombiques, aplatis et striés, d'un jaune pâle ou, si la cristallisation s'effectue rapidement, en un mélange de prismes et de lamelles formant une poudre cristalline. Il jaunit à la lumière et attire l'humidité de l'air ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se ramollit à 110°, perd son eau de cristallisation à 140° et fond à 165°. Ses sels sont en général peu solubles.

Sel de potassium. — Il cristallise dans l'eau bouillante en longs prismes rhombiques blancs ; dans l'alcool bouillant, en lamelles brillantes .Il est anhydre et se colore à la lumière Le *sel d'ammonium* cristallise en prismes rhombiques aplatis et flexibles, il est anhydre.

Sel de baryum ($C^6H^2(AzO^2)^2.CH^3.SO^3)^2Ba+4H^2O$. — Prismes blancs, flexibles, à éclat soyeux, perdant leur eau à 160°

Le *sel de calcium* cristallise en aiguilles ou en lamelles concentriques renfermant $2H^2O$. Le *sel de plomb* cristallise par le refroidissement de la solution aqueuse en aiguilles mamelonnées jaunâtres renfermant $2H^2O$; les eaux-mères fournissent des lamelles qui contiennent $3H^2O$. Le *sel de cuivre* forme des prismes clinorhombiques d'un vert bleu-clair, renfermant $4H^2O$.

Chlorure $C^6H^2(AzO^2)^2.CH^3.SO^2Cl$. — Aiguilles rhombiques, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 125°.

Amide $C^6H^2(AzO^2)^2.CH^3SO^2AzH^2$. Il cristallise dans l'eau en lamelles brillantes et dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 203°.

Acide diamidocrésylparasulfureux $C^6H^2(AzH^2)^2.CH^3.SO^3H$. — Il se produit par l'action du sulfure ammonique sur l'acide dinitré et cristallise dans l'eau bouillante en prismes clinorhombiques blancs, striés et brillants, très-peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool infusibles à 280°. Il devient gris à la lumière

Il ne forme pas avec les bases de sels cristallisables et définis; mais il se combine aux acides minéraux pour donner des sels cristallisant avec facilité dans les acides étendus et perdant leur eau de cristallisation de 120 à 140°. L'eau enlève à ces sels une partie de l'acide minéral.

Chlorhydrate $C^6H^2(AzH^2)^2.CH^3.SO^3H.HCl+2H^2O$. — Prismes volumineux blancs et brillants, solubles dans l'eau, insolubles

dans l'alcool. Le *bromhydrate* lui ressemble. L'*azotate* cristallise en aiguilles feutrées rougeâtres, avec H^2O.

Le *sulfate* $(C^6H^2(AzH^2)^2.CH^3.SO^3H)^2H^2SO^4+H^2O$ est en lamelles rhombiques transparentes, branches et brillantes.

Si l'on traite l'acide diamidé, en suspension dans l'eau ou dans l'alcool faible, par l'acide azoteux, il se dissout avec une coloration rouge. Si l'on emploie l'alcool absolu et si l'on évite toute élévation de température, on obtient une poudre amorphe brune, qui détone déjà au-dessous de 100° et qui est est le *dérivé diazoïque*. Chauffé avec de l'alcool absolu sous pression, ce dérivé dégage de l'azote et forme une solution brune qui, par l'évaporation laisse une masse amorphe feuilletée, avec des reflets verts et rouges. L'eau bouillante donne un composé analogue, décomposant le carbonate de baryte, mais sans donner un sel de composition définie.

ACIDE BROMODIAMIDOCRÉSYL-PARASULFUREUX

$$C^6HBr(AzH^2)^2.CH^3.SO^3H.$$

— L'acide diamidé, traité en présence de l'eau bouillante par le brome, se convertit en acide monobromé qui se dissout et qui cristalise par le refroidissement en petites tables brillantes, d'un gris vert ou en prismes clinorhombiques courts, peu solubles dans l'eau. Ce dérivé monobromé forme des sels avec les bases mais non avec les acides. Une partie de l'acide diamidé est décomposée,

Le *sel potassique* cristallise par évaporation au bain-marie, puis sur l'acide sulfurique, en prismes aplatis jaunâtres, groupés en mamelons, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Ils renferment 2 $^1/_2$ H^2O qu'ils perdent à 100°, sans changer de couleur. Chauffé ensuite à 120°, le sel se colore en bleu, sans perte de poids et est alors soluble dans l'eau, avec la même couleur.

La solution bleue laisse par l'évaporation une masse bleue amorphe ; le sel primitif n'a pas pu être régénéré.

Le *sel de baryum* est très-soluble dans l'eau ; il n'a pas été obtenu avec une composition constante. Il bleuit dans les mêmes circonstances que le sel potassique.

L'addition d'une plus grande quantité de brome à l'acide diamidé produit, après dissolution de celui-ci, une poudre cristalline qui est un mélange d'acide monobromé et d'acide dibromé ; mais ce dernier n'a pas pu être isolé à l'état de pureté. Les eaux mères renferment beaucoup de bromure d'ammonium. Le mé-

lange des deux acides bromés régénère l'acide diamidé lorsqu'on le chauffe à 120° avec de l'acide bromhydrique et du phosphore amorphe.

Action du tétrachlorure d'étain sur la benzine;
par **M. B. ARONHEIM** (1).

Des vapeurs de tétrachlorure d'étain, mélangées de vapeurs de benzine, furent dirigées à travers un tube chauffé au rouge, dans l'espoir d'obtenir une combinaison stannico-phénylique :

$$SnCl^4+C^6H^6=HCl+C^6H^5SnCl^3.$$

Mais la réaction n'a pas lieu dans ce sens : le chlorure stannique est réduit à l'état de chlorure stanneux et il se forme du *diphényle*, ainsi que l'a aussi constaté M. W. Smith (t. XXVII, p. 305). 1 kilogramme de benzine a fourni ainsi 150 grammes de diphényle.

Synthèse d'acétones par la diméthylaniline; par **MM. W. MICHLER et Ch. DUPERTUIS** (2).

La diméthylaniline bouillante absorbe le gaz phosgène, en donnant pour produit final l'hexaméthyle-*triamidodibenzoylbenzine* (Voy. t. XXVII, p. 20).

On obtient la *tétraméthyldiamidobenzophénone* :

$$CO<\begin{matrix}C^6H^4Az(CH^3)^2\\C^6H^4Az(CH^3)^2\end{matrix}$$

en faisant passer $COCl^2$ dans la diméthylamine jusqu'à augmention de poids correspondante. On fait bouillir le produit avec de l'eau pour chasser l'exès de diméthylaniline, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on le précipite par la soude et on le fait cristalliser dans l'alcool. Les cristaux obtenus fondent à 179°.

Chauffé pendant quelques heures en solution alcoolique avec de l'amalgame de sodium, ce composé se transforme en un corps basique qui cristallise dans l'éther en petits cristaux incolores fusibles à 96°. C'est sans doute le *benzhydrol* correspondant

$$CH(OH)<\begin{matrix}C^6H^4Az(CH^3)^2\\C^6H^4Az(CH^3)^2\end{matrix}.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1898.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1899.

L'alcool et l'acide acétique dissolvent ce corps avec une coloration bleue qui disparaît par l'addition d'un alcali. Cette propriété d'un corps incolore donnant des solutions colorées rappelle celle du pseudonitrol.

Chlorure de benzoyle et diméthylaniline. — Lorsqu'on chauffe à 150-180°, en tubes scellés, 1 molécule du premier avec 2 molécules de la seconde, on obtient une masse cristalline. Le produit de la réaction, traité par l'eau bouillante, laisse séparer une huile qu'on enlève par l'éther, qu'on sèche sur du chlorure de calcium et qu'on distille.

La majeure partie passe au-dessus de 360° et se prend en une masse cristalline, après quelques jours de repos sur l'acide sulfurique. Ce corps, qui est soluble dans l'alcool et dans l'éther, et qui forme de beaux cristaux fusibles à 55°, représente la *diméthylamidodibenzoyle-benzine*, formée d'après l'équation.

$$C^6H^5Az(CH^3)^2+2C^6H^5.COCl=2HCl+C^6H^3Az(CH^3)^2<\begin{matrix}CO-C^6H^5\\CO-C^6H^5\end{matrix}$$

Action du perchlorure de phosphore sur la phényl- et la paracrésyloxaméthane; par **M. M. KLINGER** (1).

Nous complétons ici les premiers résultats publiés par l'auteur sur ce sujet (*Voir* t. XXIV, p. 305), en indiquant ceux qui ont trait au dérivé paracrésylique.

La *paracrésyloxaméthane* $\begin{matrix}COAzH.C^6H^4CH^3\\|\\COOC^2H^5\end{matrix}$, préparée par l'action de 1 molécule de paratoluidine sur 1 molécule d'oxalate d'éthyle, au réfrigérant ascendant, et épuisement du produit brut par l'alcool froid, cristallise difficilement, et seulement par l'évaporation presque complète de la solution alcoolique. Elle se dépose en lamelles ou en aiguilles jaunâtres, ressemblant à la paratoluidine. On la purifie par cristallisation dans l'alcool faible bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement en lamelles blanches, fusibles à 66-67°. Elle est un peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans la benzine.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIV, p. 261 à 290.

La potasse aqueuse transforme ce composé en paracrésyloxamate de potassium, qui cristallise en aiguilles enchevêtrées, mates. L'*acide crésyloxamique*, mis en liberté par HCl, cristallise en aiguilles déliées par le refroidissement de sa solution aqueuse; la benzine bouillante l'abandonne en aiguilles nacrées blanches, groupées en lames et fusibles à 168-170°. Ses sels ressemblent aux phényloxamates. Le sel barytique est en lamelles peu solubles; le sel de calcium, plus soluble, cristallise en aiguilles entrecroisées.

Le dérivé *chloré* $\begin{matrix} CCl^2AzH.C^6H^4CH^3 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix}$, obtenu par l'action de PCl^5 sur la paracrésyloxaméthane, forme des aiguilles brillantes, fusibles à 59-60°. L'opération a lieu comme pour le dérivé phénylique, la réaction est seulement un peu plus vive. L'alcool fort et l'eau agissent sur ce chlorure en régénérant la paracrésyloxaméthane. L'aniline sèche le transforme, avec élévation de température, en une amidine fusible à 159-160° et cristallisable dans la benzine bouillante en lamelles brillantes d'un jaune verdâtre.

L'auteur termine son mémoire par les conclusions suivantes:

1) Les amides sont attaquées par PCl^5, suivant la manière de voir de Gerhard :

$$—COAzHR+PCl^5=-CCl^2AzHR+POCl^3.$$

2) Le chlorure d'amide produit se transforme en chlorure d'imide sous l'influence de la chaleur, en perdant HCl. Le gaz ammoniac agit comme la chaleur.

3) Les chlorures d'amides et d'imides éprouvent les mêmes réactions sous l'influence de l'eau, des alcalis, de l'aniline.

4) L'introduction d'un groupe phénylique dans le résidu amidé de l'oxaméthane, empêche la formation de composés basiques.

5) Cette influence du groupe phényle n'est pas détruite lorsqu'un de ces atomes d'hydrogène est remplacé par un radical (CH^3).

Sur l'acide paranitrorthophénolsulfureux;
par **M. STUCKENBERG** (1).

De l'orthophénolsulfite de potassium pur et sec est mis en digestion avec de l'acide azotique de 1,35 de densité, étendu

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 55.

de 5 volumes d'eau. La fin de la réaction se manifeste après quelques heures par une coloration rougeâtre ; au bain-marie, la réaction est plus rapide, mais si l'on chauffe plus fort, il s'établit une réaction trop vive et l'on obtient beaucoup de produits résineux. Le sel de potassium nitré, additionné d'n peu d'acide chlorhydrique et traité par le noir animal, est transformé en sel calcique, par l'addition d'ammoniaque et de chlorure calcique. Ce sel cristallise en aiguilles soyeuses, molles, réunies en faisceaux ; il est très-soluble à chaud, très-peu soluble, au contraire, à froid. Il renferme $C^6H^3(AzO^2)SO^3Ca+2\,^1/_2H^2O$. Chauffé à 170°, il devient rouge-brique et perd $2H^2O$, le reste de l'eau se dégage à 200°.

Le sel de baryum $C^6H^3(AzO^2)SO^3Ba+2H^2O$ est un précipité crisallin, très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique. Il perd son eau à 155-160°. Le sel de plomb se précipite en lamelles presque incolores ; en présence d'un excès d'ammoniaque, le précipité est rouge.

D'après les caractères de ces sels (sauf la quantité d'eau du sel de baryum) l'acide nitrophénolsulfureux obtenu par l'auteur est identique avec celui qu'a décrit M. Post (t. XIX, p. 73) et qui se produit par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le nitrophénol fusible à 110° (envisagé comme *ortho* dans le travail de M. Post et comme *para* dans la note de l'auteur).

Recherches sur les thiamides des acides organiques monobasiques ; par M. A. BERNTHSEN (1).

M. Cahours a fait voir en 1848 que le benzonitrile se combine à l'hydrogène sulfuré pour produire la thiobenzamide ou benzothiamide. Des combinaisons analogues ont été produites plus récemment à l'aide d'autres nitriles.

Ces combinaisons ont été envisagées par les uns comme $R\text{-}CAz+H^2S$, par les autres, comme des amides sulfurées ou thiamides $R.CS(AzH^2)$ auxquelles M. Wallach a cru plus convenable d'assigner la formule $R\text{-}C<^{SH}_{AzH^2}$, par suite de certaines différences qu'elles présentent dans leurs réactions avec les amides proprement dites. En effet, la désulfuration de la thiobenzamide par HgO régénère le benzonitrile au lieu de donner naissance à la benzamide.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIV, p. 290.

L'auteur a soumis à l'action de H^2S le cyanure de benzyle, composé intermédiaire entre les cyanure aromatiques et les cyanures de la série grasse, soit C^6H^5-CH^2-CAz.

L'hydrogène sulfuré n'agit sur une solution alcoolique de cyanure de benzyle que si l'on y ajoute un peu d'ammoniaque. L'absorption terminée, la solution abandonne par l'évaporation de longues aiguilles fragiles, fusibles à 197°, peu solubles dans l'alcool, puis des prismes volumineux, d'un aspect tout différent, fusibles à 97°. Ce dernier produit, qui représente la combinaison cherchée, a déjà été obtenu par MM. Colombo et Spica (t. XXV, p. 89), ce qui avait motivé, de la part de l'auteur la publication d'une notice préalable (*Idem*, p. 87). Quand au produit cristallisé en aiguilles, il résulte d'une oxydation du composé fusible à 97°, accompagnée d'une fixation d'ammoniaque (t. XXVI, p. 205.)

Thiophénylacétamide (*phénylacétothiamide* ou *alpha-toluylthiamide*) C^6H^5-CH^2-CAz.H^2S, — Pour la préparer, on fait passer pendant plusieurs jours un courant de H^2S à travers une solution de 200 grammes de cyanure de benzyle dans 500 grammes d'alcool, additionnée de 45 grammes d'ammoniaque alcoolique. On évapore à moitié et l'on sature de nouveau par H^2S les eaux-mères des cristaux déposés. On peut aussi précipiter la solution alcooliqne par l'eau. Les dernières eaux-mères renferment de la *phénylacétamide* qui se rencontre aussi dans la solution aqueuse, lorsque l'on précipite le produit par l'eau.

La thiophénylacétamide cristallise en grandes tables incolores; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'eau bouillante la dissout et l'abandonne par le refroidissement en longues aiguilles aplaties. Elle fond à 97°,5-98°.

Ses cristaux sont orthorhombiques : Faces m, h^1, g^1, p, e^1, $e^2/_3$. Angles $mg^1 = 128°23'$; $g^1e^1 = 113°40'$; $g^1e^2/_3 = 123°21'$; Rapport des axes = 0,7921 : 1 : 0,4383 (vom Rath).

Chauffée au delà de son point de fusion, la thiophénylacétamide jaunit et se décompose à 120° avec dégagement de H^2S et le résidu est formé de cyanure de benzyle presque pur. *Il y a donc dédoublement de la combinaison en ses composants.*

La potasse lui fait éprouver le même dédoublement, ainsi que l'ébullition prolongée avec l'eau. L'ammoniaque la transforme en *phénylacétamide* et sulfure ammonique.

L'acide chlorhydrique étendu provoque la formation d'*acide phénylacétique*, suivant l'équation :

$$C^8H^9AzS+HCl+2H^2O=C^7H^7.COOH+AzH^4Cl+H^2S.$$

L'oxyde de mercure, le chlorure mercurique et l'acétate de plomb donnent naissance à du sulfure métallique et à du cyanure de benzyle.

Action de l'hydrogène naissant sur la thiophénylacétamide. — L'hydrogène dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique au sein d'une solution alcoolique de la thiamide ne donne naissance qu'à de l'éther phénylacétique, par suite de l'action de HCl.

L'action de l'amalgame de sodium en présence d'acide acétique, produit la *phényléthylamine* ou *phénéthylamine*, qui prend aussi naissance par l'hydrogénation du cyanure de benzyle et qui sera décrite plus loin :

$$C^6H^5.CH^2.CS.AzH^2+2H^2=C^6H^5.CH^2.CH^2.AzH^2+H^2S.$$

Le rendement de la phénéthylamine dans ce cas est très-faible; cela tient à la production d'une autre base, qui a pour composition $C^{24}H^{27}AzS^2$ et qui est formée d'après l'équation

$$3C^8H^9AzS+4H^2=C^{24}H^{27}AzS^2+2AzH^3+H^2S.$$

Pour extraire cette base du produit de la réaction, on épuise celui-ci par le chloroforme, et l'on distille la solution chloroformique. Cette solution laisse un résidu semi-fluide qu'on lave à l'alcool froid pour enlever la portion liquide et qu'on fait ensuite cristalliser dans l'alcool bouillant. Celui-ci fournit des mamelons jaunes qu'on purifie par lavage à l'éther et cristallisation dans un mélange de chloroforme et d'alcool. On obtient ainsi de grandes tables rhomboïdales incolores et inodores, fusibles à 107,5-108° et volatiles sans décomposition. Ce corps est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, un peu plus dans l'éther, très-soluble dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme. La potasse et l'oxyde de plomb le décomposent en le désulfurant. L'auteur représente la constitution de cette base par la formule.

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C(AzH^2) \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \end{array} \begin{array}{l} \\ >S \\ >S \end{array}$$

Réduction du cyanure de benzyle par l'hydrogène. Phénéthylamine. — Cette réduction donne naissance à la phénéthylamine. On additionne le cyanure de benzyle, par portions de 20 à 30 grammes, de trois fois son volume d'alcool et d'un excès de zinc ; ce mélange est additionné 4 à 6 fois par jour de très-petites

quantités d'acide chlorhydrique. Après quelques semaines, on filtre, on distille l'alcool et l'on précipite le résidu par l'eau qui sépare le cyanure de benzyle non attaqué. La solution aqueuse est traitée par le carbonate de sodium pour précipiter le chlorure de zinc, filtrée et additionnée de HCl, concentrée, traitée par la soude et agitée avec l'éther qui dissout la phénéthylamine.

La phénéthylamine reste après évaporation de la solution éthérée sous la forme d'un liquide rougeâtre, qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. Elle est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool.

Le *chlorhydrate de phénéthylamine*

$$C^6H^5CH^2CH^2AzH^2.HCl = C^8H^{11}AzHCl$$

forme une masse cristalline brune, extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution alcoolique l'abandonne en grandes lames ou en tables; elle est précipitée par l'éther. Le chloroplatinate $(C^8H^{11}Az.HCl)^2PtCl^4$ est un précipité volumineux jaune, peu soluble dans l'eau bouillante et cristallisant dans l'alcool bouillant en lamelles hexagonales.

La phénéthylamine est une base forte, douée d'une odeur caractéristique, attirant l'acide carbonique de l'air, en donnant un carbonate cristallin. Chauffée, elle fond et se sublime; la base sublimée fond à 87-88°; elle se sublime déjà à froid. Elle précipite les oxydes métalliques de leurs sels.

C'est l'amine $C^8H^9.AzH^2$ de l'alcool phénéthylique primaire et on peut l'envisager aussi comme l'éthylamine dans laquelle 1 atome d'hydrogène de l'éthyle est remplacé par du phényle $C^2H^4(C^6H^5)AzH^2$. Son isomérie avec les xylidines

$$C^6H^3(CH^3)^2AzH^2,$$

l'amidoéthylbenzine $C^6H^4(C^2H^5)AzH^2$, l'éthylaniline et la diméthylaniline est facile à saisir. Le nom de phénéthylamine assigné par M. Hofmann a une amido-éthylbenzine $C^6H^4(C^2H^5)AzH^2$ (t. XXII, p. 370) ne convient plus, aujourd'hui que l'on connaît la véritable phénéthylamine.

Ethylphénéthylamine $AzH(C^2H^5)(C^2H^4.C^6H^5)$. — L'addition de bromure d'éthyle a une solution chloroformique de phénéthylamine en sépare une poudre cristalline jaunâtre. C'est le bromhydrate $C^8H^9.C^2H^5.AzH.HBr$, qui est soluble dans l'eau et dans l'alcool, précipitable par l'éther et cristallisable en grandes tables rectangulaires.

La base éthylée, mise en liberté par la soude, se sépare à l'état oléagineux ; elle cristallise dans l'éther en lamelles blanches.

Le *chloroplatinate* renferme $(C^{10}H^{15}Az.HCl)^2PtCl^4$.

Action de l'iode sur la thiophénylacétamide. — M. Hofmann (XIII, p. 448) a obtenu par l'action de l'iode sur la thiobenzamide un composé de la formule

$$C^{14}H^{10}Az^2S = \begin{matrix} C^6H^5-C=Az \\ >S \\ C^6H^5-C=Az \end{matrix} .$$

Il était à prévoir que la thiophénylacétamide conduirait à un produit analogue.

Si l'on fait agir 1 molécule d'iode sur 2 molécules de thiamide, il pourrait se produire le bisulfure $[C^6H^5.CH^2.C(AzH)]^2S^2$. Mais l'expérience a montré que la moitié de la thiamide reste inaltérée et que l'autre moitié paraît fournir le produit qui résulte de l'action de 1 molécule d'iode sur 1 molécule de thiamide en solution alcoolique.

La réaction, dans ce dernier cas, se passe comme pour la thiobenzamide et l'on obtient un produit qui a pour composition $C^{16}H^{14}Az^2S$. Ce corps se sépare sous la forme d'une huile qui se prend à la longue en une masse friable jaune rouge contenant du soufre, très-difficile à isoler complétement. Il cristallise dans l'éther en petits cristaux d'apparence rhomboïdale ; il est très-soluble dans l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme, peu soluble dans l'eau. Il fond à 41-42° et paraît être volatil sans décomposition.

L'addition d'acétate de plomb et de soude à sa solution alcoolique en sépare du sulfure de plomb.

Sa réduction, en solution alcoolique, par le zinc et l'acide chlorhydrique, fournit une base qu'on enlève par l'éther après avoir additionné la solution d'eau et précipité par la potasse. Cette base, dont le chlorhydrate et le chloroplatinate cristallisent difficilement, renferme sans doute

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Az \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Az \end{matrix}$$

Action de AzH^3 *et des amines sur les thiamides.* — Cette action qui donne naissance à des amidines fait l'objet d'un mémoire spécial (1). L'auteur fait seulement remarquer, que cette action

(1) Nouvelle méthode de préparation des amidines des acides organiques

se passe, pour la thiophénylacétamide, par exemple, suivant l'équation

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CS.AzH^2 + AzH^3 = C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C\begin{cases}AzH^2\\AzH\end{cases} + H^2S$$

et que, en général, le produit formé renferme $R\text{-}C\begin{cases}AzH\\AzH^2\end{cases}$ et qu'il est constitué comme l'acédiamine de Strecker, composé qui appartient à la classe des amidines étudiées par M. O. Wallach.

Cette réaction, importante pour la constitution des thiamides, contribue, avec une partie des faits signalés plus haut, à rendre probable pour ces dernières la formule $R\text{-}C\begin{cases}S\\AzH^2\end{cases}$.

Appendice. — *Sur la phénylacétamide* $C^6H^5.CH^2.COAzH^2$. — Strecker l'a obtenue par l'action de AzH^3 sur le chlorure de phénylacétyle (α toluique); Weddige, par l'action du sulfure de potassium sur le cyanure de benzyle (t. XX, p. 286).

Préparée par l'action de l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique (à 140-150°) sur l'éther phénylacétique, la phénylacétamide cristallise en lames nacrées blanches, fusibles à 155-156°, peu solubles dans l'eau et dans l'éther, plus solubles dans l'alcool.

Traité à 250-260° par l'eau, molécule pour molécule, le cyanure de benzyle fournit une masse lamelleuse, formée en grande partie de phénylacétamide.

Ethylidène-phénylacétamide $CH^3\text{-}CH\begin{cases}AzH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5\\AzH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5\end{cases}$. — Si l'on arrose la phénylacétamide avec de l'aldéhyde pure et que l'on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique au mélange, elle se dissout et le tout se prend après quelques instants en une bouillie cristalline. Les cristaux, lavés à l'eau, exprimés et cristallisés dans l'alcool faible, présentent la composition ci-dessus. Cette combinaison analogue à l'éthylidène-benzamide de M. Nencki et à plusieurs autres, est peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles feutrées blanches fusibles à 227-228°.

L'ébullition prolongée de sa solution alcoolique avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique dédouble cette combinaison en aldéhyde et éther phénylacétique. La soude très-étendue ne l'altère pas à l'ébullition.

monobasiques, par M. Bernthsen (*Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIV, p. 321 à 370). — Les faits consignés dans ce mémoire ont déjà fait l'objet de deux notes spéciales, *Bulletin*, t. XXVI, p. 205 et 382.

Action de l'hydrogène naissant sur la thiobenzamide; par M. A. BERNTHSEN (1).

L'auteur a montré (voir le Mémoire précédent) que la thiophénylacétamide donne naissance, par l'action de l'amalgame de sodium à une base $C^{24}H^{27}AzS^2$. Ce résultat a amené l'auteur à étudier la même action sur le thiobenzamide C^6H^5-$CS(AzH^2)$.

Une solution alcoolique étendue de thiobenzamide, traitée par l'amalgame de sodium, laisse déposer des flocons jaunâtres qui paraissent être un mélange de deux corps, dont l'un, le plus abondant, est plus soluble que l'autre dans le chloroforme.

Le produit principal est très-soluble dans le chloroforme et dans la benzine ; très-peu soluble ou insoluble dans l'alcool, l'éther et l'eau. Il se ramollit à 85°, mais n'est pas encore fondu à 105°. Son analyse a conduit à la composition de la thiobenzaldéhyde C^6H^5-CSH obtenue récemment par M. Klinger (t.XXVIII, p. 268) et donnant comme elle un produit polymérisé, fusible vers 225°, sous l'influence du chlorure d'acétyle. Cette thialdéhyde s'est formée en vertu de l'équation :

$$C^6H^5.CSAzH^2+H^2=C^6H^5.CSH+AzH^3.$$

Le second produit de réduction est un corps qui cristallise dans l'eau en petites tables incolores, fusibles à 169-170°. Il renferme de l'azote et du soufre. Il est sans doute analogue à la base $C^{24}H^{27}AzS^2$ fournie par la thiophénylacétamide; sa composition serait dans ce cas $C^{21}H^{21}AzS^2$.

Les nitriles de la série grasse, comme les nitriles aromatiques, fixent H^2S pour donner les *thiamides* correspondantes. Ainsi l'acétonitrile, en solution dans l'alcool ammoniacal, fournit la *thiacétamide* CH^2-$CS.AzH^2$ qui cristallise en tables ou en prismes incolores, d'apparence clinorhombique, fusibles à 107,5-108°,5. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle forme avec le chlorure mercurique une combinaison cristallisée en aiguilles blanches, qui se déposent par le mélange des solutions étendues.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x. p. 36.

Action de l'acide azotique sur la tribromophloroglucine ;
par **M. Rod. BENEDIKT** (1).

Lorsqu'on délaie 5 grammes de tribromophloroglucine dans 30cc d'acide azotique (D=1,4), il se dépose, déjà après quelques minutes, des lamelles cristallines, en même temps qu'il se produit un dégagement de gaz. Après 12 heures, on lave les cristaux à l'acide azotique, on les étale sur une plaque poreuse et on les place sous une cloche en présence de potasse humide. Celle-ci se colore en rouge de sang, mais la coloration disparaît après quelques heures.

Le corps produit forme des lamelles blanches, soyeuses, inodores, insolubles dans l'eau et dans les acides, déliquescentes dans la vapeur d'alcool ou d'éther. Sa solution alcoolique récemment préparée donne, par l'addition d'eau, un précipité de fines aiguilles étoilées; mais après quelque temps de repos, la même solution n'est plus précipitée par l'eau.

Les cristaux primitifs ont pour composition $C^3HBr^3Az^2O^6$ et leur formation a lieu d'après l'équation :

$$C^6H^3Br^3O^3+6AzO^3H=C^3HBr^3Az^2O^6+3CO^2+4H^2O+Az^2O^2+Az^2O^3.$$

Traités par l'eau froide, ils se décomposent lentement avec production de vapeurs irritant vivement les yeux; l'eau bouillante opère rapidement la même décomposition, et il est facile de recueillir un liquide oléagineux, qui est de la *bromopicrine*. Quant à la solution aqueuse, elle renferme de l'acide oxalique; il se dégage en même temps du protoxyde d'azote :

$$2C^3Br^3HAz^2O^6+H^2O=2CBr^3(AzO^2)+2C^2H^2O^4+Az^2O.$$

Les mêmes cristaux, traités à l'ébullition par l'amalgame de sodium, produisent de la méthylamine, de l'acide cyanhydrique et de l'acide oxalique :

$$2C^3HBr^3Az^2O^6+17H^2=2CH^5Az+C^2H^2O^4+2CAzH+8H^2O+6HBr.$$

Ces réactions montrent que les cristaux constituent l'*acide tribromodinitropropionique* $CBr^3\text{-}C(AzO^2)^2\text{-}COOH$.

La formation de cet acide rappelle celle de l'acide isotrichloro-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIV, p. 255.

glycérique par l'action du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique sur divers composés aromatiques, observée par M. Schreder (t. XXIV, p. 553).

Recherches sur l'hydrobenzamide, l'amarine et la lophine; par M. Br. RADZISZEWSKI (1).

Phosphorescence de la lophine. — La lophine a été préparée par la distillation sèche de l'hydrobenzamide. Celle-ci fond en un liquide jaune qui devient de plus en plus orange à mesure que la température s'élève. A 300°, il s'établit une réaction tumultueuse, il se dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène et il distille un liquide contenant du toluène, du stilbène et du benzonitrile. Le résidu renferme la lophine, que l'on peut distiller en élevant la température, mais qu'il vaut mieux broyer dans un mortier après refroidissement, laver à l'éther, dissoudre dans l'acide acétique, précipiter par l'eau et faire cristalliser dans l'alcool. Ainsi obtenue, la lophine se présente en fines aiguilles blanches fusibles à 275°.

On n'a jamais signalé la décomposition lente, accompagnée de phénomènes lumineux, qui a lieu lorsque l'on purifie la lophine par cristallisation dans une lessive alcoolique de potasse ; cependant quelques centigrammes de ce corps suffisent pour mettre ces phénomènes en évidence. Une solution alcoolique alcaline de lophine répand dans l'obscurité, surtout si on la chauffe et si on l'agite, une lumière phosphorescente qui persiste fort longtemps. Avec une solution de 100 grammes de lophine dans 300 grammes d'alcool potassé, la lumière est si intense qu'à une distance de quelques pieds, elle permet de distinguer la figure des personnes présentes et, à une distance de 1 à 2 pouces, les aiguilles d'une montre. Le maximum d'intensité a lieu à la température de 65°, la lumière disparaît subitement si l'alcool entre en ébullition. C'est la couche supérieure qui luit avec le plus d'intensité et la surface du liquide présente une zone annulaire lumineuse, tandis que les bords et le centre sont plus obscurs.

La lophine sèche n'est pas phosphorescente, pas plus que sa solution dans l'alcool ou dans l'éther purs; la présence de la potasse ou de la soude est nécessaire pour la production du phé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 70.

nomène. En outre, les expériences directes ont montré la nécessité de la présence de l'oxygène. Il est à remarquer enfin que la solution émet toujours de l'ammoniaque pendant sa phosphorescence. Celle-ci est donc provoquée par une décomposition de la lophine ; mais cette décomposition est très-lente. Une solution de 26 grammes de lophine dans de l'alcool contenant 80 parties de potasse ne contenait plus après 15 jours (on avait chauffé la solution 10 heures par jour) que 12 grammes de lophine. Les produits principaux de cette décomposition sont l'ammoniaque et l'acide benzoïque :

$$C^{21}H^{16}Az^2+4H^2O+O^2=3C^7H^6O^2+2AzH^3.$$

L'auteur rapproche la phosphorescence de la lophine de celle du phosphore qui peut s'expliquer, d'après Donny et Szuch, par la production d'hydrogène phosphoré provenant de l'action du phosphore sur l'eau.

L'hydrobenzamide ne luit que très-peu et passagèrement dans une solution alcoolique alcaline. L'amarine luit assez fortement, mais moins que la lophine. Elle se décompose alors en donnant de l'ammoniaque et une base cristallisable, fusible à 204° et ne luisant pas dans l'obscurité.

Sur l'aldéhyde phtalique; par **MM. Ad. BAEYER et HESSERT** (1).

Cette aldéhyde se produit facilement par l'action de l'acide iodhydrique sur le chlorure de phtalyle.

Lorsqu'on fait passer de l'acide iodhydrique gazeux dans du chlorure de phtalyle, il se dégage de l'acide chlorhydrique et de l'iode est mis en liberté ; mais la réaction ne va pas très-loin ; si l'on chauffe, le produit se résinifie. C'est l'iode mis en liberté qui entrave la réaction ; il est facile de parer à cet inconvénient par l'intervention du phosphore.

On dissout le chlorure de phtalyle dans le sulfure de carbone, on y ajoute le tiers de son poids de phosphore ordinaire, également dissous dans le sulfure de carbone, puis on fait passer dans la solution un courant lent de gaz iodhydrique. Après 12 heures d'action, on distille le sulfure de carbone, on décompose l'iodure de phosphore par l'eau et on agite la solution avec de l'éther. La

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 123.

olution éthérée renferme l'aldéhyde phtalique et un peu d'acide ıtalique ; ce dernier peut facilement être enlevé par agitation vec une solution de carbonate ammonique. L'aldéhyde phtalique ste, par la distillation de sa solution éthérée, en tables incolores ı'on purifie par cristallisation dans l'eau. On l'obtient alors en guilles incolores, douées de toutes les propriétés signalées par M. Kolbe et Wischin.

Le permanganate de potassium la transforme en acide phtaque. La potasse bouillante la convertit en un nouvel acide. hauffée à 200°, avec de l'acide iodhydrique concentré, elle fourit un carbure bouillant à 112-120° et dont la composition est termédiaire entre celle du toluène et celle du xylène.

r l'acide amidophtalique ; par MM. BAEYER et W. KŒNIGS (1).

L'acide amidophtalique est très-instable ; aussi, M. H. Müller, ıi l'a obtenu en premier lieu, n'a-t-il eu entre les mains qu'un oduit altéré. La réduction de l'acide nitrophtalique, par l'étain HCl, n'a fourni à M. Faust que de l'acide amidobenzoïque.

On obtient de meilleurs résultats lorsqu'on réduit le nitrotalate d'éthyle, obtenu par l'action de HCl sur la solution alcooque de l'acide nitrophtalique. On dissout cet éther dans 2 fois son lume d'alcool, on ajoute 10 volumes d'acide chlorhydrique (de 09 de densité), puis, peu à peu et en refroidissant, de la poussre de zinc. On étend ensuite d'eau, on neutralise par le carnate de sodium et on ajoute de l'acétate de sodium. L'*éther ıidophtalique* $C^6H^3(AzH^2)(CO^2C^2H^5)^2$ se sépare en gouttes huiıses incolores qui ne tardent pas à cristalliser. Cet éther crislise dans l'alcool en prismes clinorhombiques, courts et voluneux. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et précipitable r neutralisation ou par l'acétate de sodium.

Sa solution acide, traitée à chaud par l'azotite de potassium, ırnit une huile incristallisable et non distillable.

La potasse bouillante transforme l'éther amidophtalique en un de très-soluble, qui reste, par l'évaporation, sous la forme d'un rnis et qui est sans doute l'acide oxyphtalique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 124.

Sur l'acide diphénylène-glycolique; par MM. Ad. BAEYER et P. FRIEDLAENDER (1).

M. Graebe a reconnu que la potasse bouillante dissout la phénanthraquinone avec une couleur d'abord vert sale, puis brune; cette solution fournit la combinaison potassique de la quinhydrone du phénanthrène par l'addition d'eau et par l'action de l'air. Si l'on évapore et si l'on chauffe, le résidu fournit du diphényle. M. H. Caro, d'après une communication privée, a reconnu que dans certaines circonstances les alcalis bouillants transforment la phénanthraquinone en un nouvel acide cristallisable. C'est cet acide qui représente l'*acide diphénylène-glycolique*, qu'ont étudié les auteurs. Pour l'obtenir, on fait bouillir la solution alcaline jusqu'à décoloration, puis on précipite par un acide et l'on fait cristalliser le précipité dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des lamelles blanches, fusibles à 161-162° et ayant pour composition $C^{14}H^{10}O^3+{}^1/_2H^2O$; l'eau se dégage à 80°. Le *sel de calcium* $(C^{14}H^9O^3)^2Ca+2H^2O$ forme des cristaux incolores peu solubles dans l'eau froide.

L'acide diphénylène-glycolique se dissout dans l'acide sulfurique concentré; la solution est incolore à froid et se colore en bleu indigo à chaud; cette coloration disparaît par l'addition d'eau.

Cet acide dérive de la phénanthraquinone par fixation de H^2O. Ce n'est pas, comme on pourrait être porté à le croire, l'aldéhyde de l'acide diphénique $\begin{matrix} C^6H^4.COH \\ | \\ C^6H^4.CO^2H \end{matrix}$, car il ne donne pas d'acide diphénique par oxydation, mais bien la diphénylacétone, fusible à 82°. Il est probable que la fixation de H^2O a lieu dans le sens exprimé par le schema :

$$\begin{matrix} C^6H^4\text{-}CO \\ | \quad\quad | \\ C^6H^4\text{-}CO \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO^2H \\ OH \end{matrix}.$$

Recherches sur les principes du goudron de hêtre; par MM. F. TIEMANN et Benno MENDELSOHN (2).

Les portions acides du goudron de hêtre distillant à 220° sont formées principalement de créosol et de phlorol. Si on dissout

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 125.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 57.

cette huile dans son volume d'éther et qu'on y ajoute 1 ½ à 2 fois son volume d'une solution alcoolique concentrée de potasse, la majeure partie du créosol se sépare sous la forme de sel de potasse solide, tandis que la combinaison potassique du phlorol reste en solution.

Combinaisons dérivées du créosol. — Les auteurs ont obtenu récemment (t. XXV, p. 321) l'acide diméthylprotocatéchique par l'oxydation du méthylcréosol, préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur le créosolate de potassium. On obtient de même l'acide vanillique par l'oxydation de l'acétyle-créosol.

Acétyle-créosol $C^{10}H^{12}O^3 = C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ OCH^3 \\ OC^2H^3O \end{array} \right.$. — On l'obtient par une ébullition de quelques heures du créosolate potassique avec un excès d'anhydride acétique, versant le produit brut dans l'eau et fractionnant l'huile ainsi précipitée.

L'acétyle-créosol est un liquide à peu près insoluble dans l'eau, distillant à 246-248° (non corrigé) ; la potasse étendue le saponifie par l'ébullition. Délayé dans l'acide acétique étendu et agité avec une solution chaude de permanganate de potassium au dixième, pourvu que la liqueur reste acide, il s'oxyde et se transforme en acide acéto-vanillique. La liqueur filtrée est additionnée de soude étendue et évaporée à un petit volume de manière à saponifier l'acide acétylé. Le résidu, traité par l'acide sulfurique et agité avec de l'éther lui cède *l'acide vanillique* libre, fusible à 207°.

L'acide vanillique étant, comme l'ont montré les auteurs, de l'acide paroxybenzoïque métaméthoxylé, ce créosol doit être du toluène parahydroxylé et métaméthoxylé.

Les auteurs ont comparé l'acide vanillique ainsi produit à celui qui dérive de l'eugénol et de la coniférine et les ont trouvés complétement identiques. Ils en ont étudié à cette occasion divers dérivés, notamment le *vanillate d'éthyle* $C^6H^3(OH)(OCH^3)CO^2C^2H^5$. Cet éther a été obtenu en faisant agir HCl sur une solution alcoolique d'acide vanillique, distillant l'excès d'alcool et précipitant par l'eau. C'est un liquide incolore, mobile à 50° et s'épaississant à une température inférieure, puis se concrétant en une masse cristalline qui fond à 44°. Il distille à 291-293° (non corrigé). Il se dissout à froid sans altération dans la potasse ; à chaud, il se saponi-

fie. Il est à peu près inodore, ainsi que l'acide vanillique lui-même quand il est pur.

Combinaisons dérivées du phlorol. — Le phlorol ou alcool phlorylique, isolé par M. Marasse (t. XII, p. 410) du goudron de hêtre, a été envisagé par lui comme un diméthylphénol. Les auteurs l'ont séparé du créosol comme on l'a vu plus haut et, sans le soumettre à une purification préalable, l'ont transformé en divers dérivés.

Méthylphlorol. — Le phlorol, séparé de sa combinaison potassique par l'acide chlorhydrique et l'éther, a été chauffé pendant quelques heures avec des quantités équivalentes de potasse solide et d'iodure de méthyle et un excès d'alcool méthylique ; l'alcool méthylique ayant ensuite été distillé au bain-marie et le résidu additionné d'eau, on a obtenu une huile dense, insoluble dans la potasse et distillant de 191 à 218°. Par la rectification, elle se sépare en une portion distillant vers 200° et une autre, en peu abondante à 215°; cette dernière est du méthylcréosol ; quant au méthylphlorol il doit être contenu dans la portion principale passant vers 200°.

Acide oxyphtalique. — Le méthylphlorol fut mélangé de 20 parties d'eau et porté à l'ébullition avec une solution de permanganate au quarantième, en excès. La liqueur filtrée, concentrée et acidulée, fut agitée avec de l'éther. La solution éthérée abandonna un mélange d'acides qui, n'ayant pu être séparés par cristallisation, furent fondus pendant quelques instants avec de la potasse pour leur enlever leur groupe méthylique. On obtient ainsi, après addition d'acide chlorhydrique à la solution aqueuse de la masse fondue, un acide fusible vers 300° et donnant une coloration violet-rouge avec le chlorure ferrique. Cet acide est identique avec l'*acide phénoldicarboxylique* (oxyphtalique) $C^8H^6O^5$ que M. Ost a préparé à l'aide de l'acide salicylique (t. XXVIII, p. 125.) Cet acide résulte de l'oxydation des deux groupes méthyliques du phlorol, qui doit donc être un xylénol (ou diméthylphénol suivant M. Marasse), si toutefois il n'y a pas transposition moléculaire par la fusion avec la potasse. L'éthylphénol devrait conduire ainsi à un acide oxybenzoïque.

Les eaux-mères de l'acide oxyphtalique renferment de l'acide protocatéchique, ce qui indique la présence de l'acide diméthylprotocatéchique avant la fusion avec la potasse.

Sur quelques dérivés de l'aldéhyde paroxybenzoïque ; par MM F. TIEMANN et Herm. HERZFELD (1).

Cette aldéhyde a d'abord été obtenue par M. Bücking en faisant agir HCl sur l'aldéhyde anisique (t. XXVI, p. 556) puis par MM. Tiemann et Reimer, en même temps que l'aldéhyde salicylique, par l'action du chloroforme sur le phénol (t. XXVII, p. 121). Pour l'obtenir par ce dernier procédé, on traite 20 parties de phénol par 60 parties de soude dissoute dans le double de son poids d'eau et par une quantité un peu plus qu'équivalente de chloroforme ; le rendement est de 10 % du poids du phénol.

Aldéhyde anisique ou méthylparoxybenzoïque $C^6H^4<^{COH}_{OCH^3}$. — Préparée par méthylation de l'aldéhyde paroxybenzoïque par la potasse, l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique, elle s'est montrée en tous points identique avec celle qui dérive de l'anéthol par oxydation.

Aldéhyde acétyle-paroxybenzoïque $C^6H^4<^{COH}_{OC^2H^3O}$. — Elle se forme par la digestion de l'aldéhyde paroxybenzoïque potassée, en suspension dans l'éther, avec l'anhydride acétique Elle reste après évaporation de la solution éthérée filtrée sous la forme d'un liquide incolore distillant, après purification, à 264-265° (non corrigé) et ne se solidifiant pas à — 21°.

Elle donne avec le bisulfite de sodium une combinaison peu soluble. L'acide sulfurique la dissout avec une coloration rouge, qui vire au violet par l'addition d'eau. La potasse la saponifie facilement.

Acétate d'aldéhyde acétyle-paroxybenzoïque :

$$C^{13}H^{14}O^6=C^6H^4<^{CH(OC^2H^3O)^2}_{OC^2H^3O}.$$

— Ce corps se produit par l'ébullition de l'aldéhyde paroxybenzoïque avec 3 parties d'anhydride acétique. Après quelques heures, on enlève l'excès d'anhydride par l'eau ; il se sépare une huile qui se concrète rapidement. On la dissout dans l'éther et on agite la solution avec du bisulfite pour enlever l'aldéhyde acétylée ; on distille l'éther et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouil-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 63

lant. Ce composé se produit aussi lorsqu'on chauffe équivalents égaux d'anhydride acétique et d'aldéhyde acétyle paroxybenzoïque. Il cristallise en prismes aplatis, concentriques, blancs, fusibles à 93-94°, solubles dans l'éther, l'alcool, l'eau bouillante. La potasse alcoolique le dédouble en acide acétique et aldéhyde paroxybenzoïque.

Acide acétyle-paracoumarique :

$$C^{11}H^{10}O^4 = C^6H^4 < \begin{matrix} CH = CH\text{-}CO^2H. \\ OC^2H^3O \end{matrix}$$

— Lorsqu'on chauffe la combinaisou sodique de l'aldéhyde paroxybenzoïque (8 p.) avec de l'acétate de sodium pulvérisé (5 p.) et de l'anhydride acétique (20 p.), le mélange se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline radiée qui, privée de l'excès d'acétate et d'anhydride acétique par l'eau, est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide, la benzine et le chloroforme. Ce produit se sublime avant de fondre et cristallise en aiguilles feutrées blanches, fusibles vers 195°. La potasse le dédouble en acides acétique et paracoumarique.

Acide paracoumarique $C^6H^4 < \begin{matrix} CH = CH\text{-}CO^2H \\ OH \end{matrix}$. — Pur, il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles blanches, fusibles à 206° (non corrigé), peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Hlasiwetz a indiqué 180° comme point de fusion de l'acide paracoumarique dérivé de l'aloès ; mais les auteurs ont constaté qu'il y a là une erreur et que cet acide fond à 206° comme l'autre, tous les autres caractères sont identiques.

Formation d'acide cinnamique. — On fait bouillir pendant huit heures 3 parties d'aldéhyde benzoïque avec 3 parties d'acétate de sodium fondu et pulvérisé et 10 parties d'anhydride acétique, et l'on traite le produit de la réaction comme dans la préparation de l'acide acétyle-paracoumarique. On obtient ainsi facilement de l'acide cinnamique pur, fusible à 133°.

On a envisagé la coumarine $C^9H^6O^2$ comme la lactide de l'acide coumarique ou orthoxycinnamique et M. Perkin l'a obtenue en partant de l'aldéhyde salicylique. Il est probable que cette synthèse est précédée de celle de l'acide acétyle-orthocoumarique. Pour le développement des considérations auxquelles sont conduits les auteurs à ce sujet, nous devons nous borner à renvoyer le lecteur au mémoire original.

Sur quelques dérivés de l'aldéhyde cuminique ;
par M. Alf. RAAB (1).

Dicymylurée $CO(AzH.C^{10}H^{13})^2$. — Elle se forme par l'action de la cymylamine sur le cyanate de cymyle (t. XXV, p. 325). La combinaison produite cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 122°.

Traitée par le sulfure de carbone, la cymylamine fournit le cymylsulfocarbonate de cymylamine, qui se transforme facilement, par perte de H^2S en dicymyle-sulfo-urée.

Isosulfocyanate de cymyle. — Il a été préparé par l'action de $HgCl^2$ sur la combinaison de la cymylamine avec CS^2, suivant la méthode de M. Hofmann. C'est un liquide incolore, doué d'une faible odeur d'essence de moutarde; il commence à bouillir à 245°, mais le thermomètre s'élève bientôt à 270° en même temps qu'apparaissent des produits de décomposition. Traité par AzH^3, cet isosulfocyanate donne naissance lentement à la thiosinnamine correspondante, cristallisée en aiguilles; l'action de la cymylamine produit immédiatement la *sulfo-urée dicymylique* $CS<^{AzH.C^{10}H^{13}}_{AzH.C^{10}H^{13}}$. Cette sulfo-urée cristallise dans l'alcool faible en aiguilles nacrées, fusibles à 128°.

Action de H naissant sur l'aldéhyde cuminique. — L'action de l'acide chlorhydrique et du zinc sur l'aldéhyde cuminique, en solution alcoolique, donne naissance à des gouttes huileuses qu'on dissout par l'addition de l'éther. La solution éthéro-alcoolique, distillée en partie, puis précipitée par l'eau, fournit une huile qui se concrète à la longue et d'où l'alcool faible enlève un corps cristallisable en petites aiguilles blanches, fusible à 135°, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Ce composé, analogue à l'hydrobenzoïne et que l'auteur nomme *hydrocuminoïne*, a pour formule $C^{20}H^{26}O^2$. Son rendement est très-faible.

L'hydrocuminoïne donne par l'action du chlorure d'acétyle, indépendamment de beaucoup de produits résineux, un dérivé *diacétylé* $C^{20}H^{24}(OC^2H^3O)^2$, cristalissable en petites aiguilles et fusible à 143-144°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 52.

Le trichlorure de phosphore agit énergiquement sur l'hydrocuminoïne. Le produit de la réaction, lavé à l'eau et cristallisé dans l'alcool bouillant, forme des aiguilles blanches, fusible à 184-185°; c'est le chlorure d'hydrocuminoïne $C^{20}H^{24}Cl^2$. L'action de la potasse sur ce chlorure devrait conduire à un carbure correspondant au tolane. Il se forme un corps fusible à 68°, que le manque de matière n'a pas permis d'étudier.

Chauffée avec l'acide azotique concentré, l'hydrocuminoïne se convertit en une huile blanche qui se concrète par l'addition d'eau. L'alcool faible enlève à ce produit un corps cristallisable en aiguilles, fusible à 138°, qui est la *cuminoïne* $C^{20}H^{24}O^2$. Ce composé n'a pas pu être obtenu par l'action de CyK sur l'aldéhyde cuminique, non plus que par l'action de la potasse et de l'acide cyanhydrique.

Sur la phénanthraquinone; par MM. P. ANSCHUETZ et G. SCHULTZ (1).

Les auteurs ont employé pour la préparation de la phénanthraquinone les carbures supérieurs du goudron de houille, distillant entre 310 et 335°. Un essai préalable leur ayant montré que le quart de ces carbures passe en deçà de 310° et la moitié de 310 à 315°; ils ont fractionné leur goudron en recevant les produits dans un récipient en tôle émaillée placé sur le plateau d'une balance, ils arrêtaient la distillation lorsque le produit distillé atteignait le poids voulu.

Ils ont cherché ensuite à séparer l'anthracène du phénanthrène par oxydation fractionnée, l'anthracène s'oxydant comme on sait beaucoup plus facilement que le phénanthrène. Ce dernier a été obtenu ainsi à peu près à l'état de pureté après une première oxydation par une quantité insuffisante de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. Pour oxyder ensuite le phénanthrène, ils ont introduit 100 grammes de ce carbure dans un mélange chaud de 300 grammes de bichromate et de $^1/_2$ litre d'acide sulfurique étendu de 1 litre $^1/_2$ d'eau. Quand la réaction, qui est très-vive, est calmée, on ajoute peu à peu 300 autres grammes de bichromate et l'on fait bouillir doucement.

Le produit de l'oxydation, recueilli sur une toile et lavé à l'eau,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 21.

forme une masse jaune, friable, qui contient du carbure inattaqué, de l'anthraquinone, de la phénanthraquinone, de l'acide diphénique et un produit résineux, distillable et soluble dans les carbonates alcalins.

Pour enlever ce dernier et l'acide diphénique, qui sont engagés dans des combinaisons chromiques, on traite le produit total par l'acide sulfurique concentré ; après 12 heures, on ajoute de l'eau, on fait bouillir et l'on filtre. Le liquide filtré, qui renferme tout le chrome, laisse déposer par le refroidissement un peu d'acide diphénique avec des traces de phénanthraquinone. Le résidu est ensuite épuisé par le carbonate de soude, qui dissout la résine acide et le reste de l'acide diphénique, puis avec de l'éther ou de l'huile de houille pour éliminer les carbures restants.

Pour séparer finalement la phénantraquinone de l'anthraquinone, on traite le mélange par une solution chaude de bisulfite de soude, aussi concentrée que possible, qui dissout la première. On précipite la phénantraquinone de cette solution en versant celle-ci dans une solution de bichromate potassique dans l'acide sulfurique étendu.

Action de l'ammoniaque sur la phénanthraquinone. — Lorsqu'on traite par l'ammoniaque une solution alcoolique de phénantrhaquinone, on obtient par le refroidissement de longues aiguilles jaunes, flexibles, qui ont pour composition $C^{14}H^{9}AzO$. Ce corps, formé par substitution de AzH^{2} à OH a sans doute pour constitution :

$$\begin{array}{c} C^{6}H^{4}.CAzH \\ | \quad\quad | \\ C^{6}H^{4}.CO \end{array} ;$$

les auteurs le nomment *phénanthraquinonimide*. Il fond à 147° et se dissout avec une couleur rouge dans l'acide sulfurique concentré ; l'addition d'eau à la solution en précipite de la phénanthraquinone. L'acide chlorhydrique concentré opère la mêm etransformation.

Si l'on fait agir l'ammoniaque alcoolique sur la phénanthraquinone, en tube scellé, à 100°, il se forme d'abord de la phénanthraquinonimide. Après plusieurs jours de chauffe, celle-ci se convertit en petits cristaux d'un beau vert. Ce corps, qui est azoté, se dissout en bleu dans l'acide sulfurique concentré est de nouveau précipité par l'eau en flocons verts. La solution sulfurique, étendue d'alcool, teint la soie en vert. Si on la précipite par l'eau après l'avoir chauffée au bain-marie, on obtient un précipité

gris, sublimable en longues aiguilles à peu près incolores, fusibles au delà de 320° et solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur d'abord rouge, puis bleue.

La phénanthraquinone fournit une matière colorante par l'action du chlorhydrate d'aniline.

Sur quelques dérivés du phénanthrène; par M. R. STRUVE (1).

La *dinitrophénanthraquinone*, préparée d'après les indications de M. Græbe, forme une poudre assez dense, jaune, très-peu soluble dans la plupart des dissolvants habituels, un peu plus dans l'acide acétique, assez soluble dans la naphtaline fondue; la dissolution de la napthtaline dans l'éther laisse ensuite le dérivé dinitré en lamelles cristallines. Les agents oxydants énergiques transforment ce dérivé en acide dinitrophénique, en donnant en même temps un produit intermédiaire rouge, difficile à isoler.

L'*acide dinitrodiphénique* $C^{12}H^{6}(AzO^{2})^{2}(COOH)^{2}$ forme une poudre blanche, légère, peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, soluble dans l'eau bouillante et très-soluble dans l'alcool. Déposé de sa solution aqueuse, il cristallise avec 1 molécule $H^{2}O$. Ses sels détonent par la chaleur. Le *sel de baryum* $C^{14}H^{6}Az^{2}O^{8}Ba+6H^{2}O$ cristallise par l'évaporation lente de sa solution aqueuse en longs prismes rayonnés. Le *sel d'argent* est une poudre blanche.

La réduction de l'acide dinitrodiphénique donne un dérivé diamidé, dont le sel d'argent a pour composition $C^{14}H^{10}Az^{2}O^{4}Ag^{2}$ L'*acide diamidodiphénique* est une poudre amorphe blanche, très-peu soluble dans tous les dissolvants, fusibles à 250-251° (non corr). Son sel d'ammonium est très-soluble. Distillé sur la chaux sodée, son chlorhydrate fournit un produit rougeâtre, qu'on obtient en cristaux blancs par dissolution dans l'eau bouillante. Ce composé est un *diamidodiphényle*, qui fond à 155-157° (non corr.).

Recherches sur le groupe de l'anthraquinone; par M. C. LIEBERMANN (2).

Ce mémoire contient l'ensemble des recherches publiées par l'auteur, seul ou avec la collaboration d'autres chimistes, recher-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 75.
(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIII, p. 145 à 225.

ches dont nous avons successivement rendu compte dans le *Bulletin* (notamment : t. XIX, p. 78 ; t. XXIV, p. 312 ; t. XXV, p. 225, 224, 423 ; t. XXVI, p. 310.

Recherches sur le groupe de la naphtaline ; par M. C. LIEBERMANN (1).

Ce mémoire comprend le développement de diverses notes de M. Liebermann, avec la collaboration de MM. Dittler, Scheiding, Palm, Hammerschlag (t. XX, p. 562 ; t. XXII, p. 213 ; t. XXV, p. 87, 327 ; t. XXVI, p. 408 et 409).

Sur la thymoquinone ; par M. E. ARMSTRONG (2).

M. Liebermann a montré récemment (3) que le diimidonaphtol $C^{10}H^5(OH)(AzH)^2$ de MM. Graebe et Ludwig, préparé par l'oxydation du diamidonaphtol est très-probablement constitué suivant la formule $C^{10}H^5\left\{\begin{matrix} O \\ AzH \\ AzH^2 \end{matrix}\right\}$ et que, dans sa transformation en naphtoquinone, le groupe AzH^2 est remplacé par OH ; en d'autres termes, que dans le passage du diamidonaphtol au dérivé quinonique, un seul des groupes AzH^2 est en jeu, le second étant remplacé ultérieurement par l'hydroxyle, c'est-à-dire que le diamidonaphtol est transformé successivement en amidonaphtol, amidonaphtoquinone (oximidonaphtol) et oxynapthoquinone.

Il était à présumer que la formation d'oxythymoquinone par l'oxydation du diamidothymol, réalisée récemment par M. Carstanjen, a lieu d'après les mêmes réactions. L'auteur a reconnu, en effet, que le monoamidothymol, dérivé du nitrosothymol, et dans lequel le groupe AzH^2 occupe la position *para* par rapport à OH, est transformé en thymoquinone par la distillation avec le chlorure ferrique.

(1) *Idem*, p. 225 à 276.
(2) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 281.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1778.

Recherches sur la brésiline; par MM. C. LIEBERMANN et O. BURG (1).

Après avoir rappelé les relations qui existent entre l'hématoxyline $C^{16}H^{14}O^{6}$ et la brésiline, pour laquelle on admet en général la formule $C^{22}H^{20}O^{7}$, les auteurs indiquent pour cette dernière la possibilité de la formule $C^{16}H^{14}O^{5}$, qui représente un terme d'oxydation inférieur à l'hématoxyline. Ce rapprochement est justifié par ce fait que la fusion de l'hématoxyline avec la potasse fournit du pyrogallol $C^{6}H^{3}(OH)^{3}$, tandis que la brésiline fournit de la résorcine $C^{6}H^{4}(OH)^{2}$. La formule $C^{16}H^{14}O^{5}$ ne s'écarte du reste pas notablement des analyses qui ont été faites de la brésiline. Pour la justifier, les auteurs ont fait de nouvelles analyses de la brésiline et en ont préparé plusieurs dérivés.

De la brésiline du commerce, de la maison Geigy et Cie., de Bâle, a été purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante contenant 5 à 10 % d'alcool, avec addition d'un peu de poudre de zinc et d'acide chlorhydrique. Suivant la concentration, on obtient deux espèces de cristaux; les uns sont des cristaux rhomboïdaux compactes, limpides, d'un jaune d'ambre; les autres, formés dans une solution plus étendue, sont des aiguilles feutrées, blanches et soyeuses. Les premiers renferment 1 molécule d'eau de cristallisation; les seconds, 1 $^{1}/_{2}$ $H^{2}O$, sont $C^{16}H^{14}O^{5}+H^{2}O$ et $C^{16}H^{14}O^{5}+1\,^{1}/_{2}\,H^{2}O$; séchés à 130°, ils se déshydratent, et le produit déshydraté renferme $C^{16}H^{14}O^{4}$.

Tétracétobrésiline $C^{16}H^{10}(C^{2}H^{3}O)O^{5}$. — On l'a obtenue par l'action de l'anhydride acétique sur la brésiline, à 130°, en épuisant ensuite par l'eau bouillante et faisant cristalliser le résidu dans l'alcool. Belles aiguilles nacrées blanches, fusibles à 149-151°.

Combinaison plombique de la brésiline. — La solution aqueuse de la brésiline donne avec l'acétate de plomb un précipité blanc qui est formé de petites aiguilles, lorsqu'on opère à chaud. Il se colore en rose à l'air et renferme $C^{16}H^{10}Pb^{2}O^{5}+H^{2}O$. Il se déshydrate à 130° en se colorant.

Brésiléine. — Les solutions alcalines de brésiline se colorent en rouge cerise à l'air ; les acides en précipitent alors un corps

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1883.

morphe violet-rouge qui prend un éclat doré par la dessiccation. Son analyse a conduit à la formule $C^{16}H^{12}O^5$.

On obtient la brésiléine cristallisée (ayant la même composition) lorsqu'on ajoute une solution alcoolique d'iode à une solution aqueuse chaude de brésiline (2 p. d'iode dissous des 20 p. d'alcool et 3 p. de brésiline dans 100 p. d'eau). Le liquide se remplit de paillettes miroitantes grises et argentées, solubles dans les alcalis avec une couleur pourpre (1).

M. Benedikt a trouvé (t. XXV, p. 421) que la brésiléine est iodée ; les auteurs n'ont pas trouvé d'azote dans leur produit.

Chloro- et bromobrésiline. L'eau de chlore et l'eau de brome donnent dans une solution aqueuse de brésiline des précipités jaunes, solubles dans l'alcool avec une couleur jaune rouge et se déposant dans la solution alcoolique en croûtes mordorées, amorphes.

La composition des produits ainsi obtenus se rapproche sensiblement des formules $C^{16}H^{12}Cl^2O^5$ et $C^{16}H^{12}Br^2O^5$; il y a sans doute transformation partielle en brésiléine.

Ces recherches paraissant justifier la formule $C^{16}H^{14}O^5$ qui établit avec l'hématoxyline les mêmes relations qu'entre l'alizarine et la purpurine.

Action de l'acide sulfurique sur un mélange d'acides gallique et benzoïque ; par M. C. SEUBERLICH (2).

Les dérivés hydroxylés de l'acide benzoïque fournissent, comme on le sait, des dérivés anthraquinoniques par l'action de l'acide sulfurique ; c'est ainsi que l'acide gallique ou acide trioxybenzoïque fournit l'acide rufigallique ; l'acide benzoïque lui-même donne de petites quantités d'anthraquinone par l'action de P^2O^5.

Si l'on traite un mélange d'acides gallique et benzoïque par

(1) D'autres chromogènes peuvent être convertis ainsi en matières colorantes. C'est ainsi que l'hexa-oxydiphényle $\begin{matrix} C^6H^2(OH)^3 \\ | \\ C^6H^2(OH)^3 \end{matrix}$ fournit des aiguilles microscopiques bleues, ressemblant à la cérulignone et représentant la tétroxydiphénoquinone $\begin{matrix} C^6H^2(OH)^2 \\ | \quad >O \\ C^6H^2(OH)^2 \end{matrix}$.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 38.

SO^4H^2, on obtient un produit qui renferme $C^{14}H^8O^5$, différent de la purpurine, l'*anthragallol*, dans lequel les trois hydroxyles occupent évidemment les mêmes positions que dans le pyrogallol.

On arrose un mélange de 1 p. d'acide gallique et de 2 p. d'acide benzoïque avec 20 p. d'acide sulfurique concentré. La réaction commence à 70°, mais, pour la terminer, il faut chauffer peu à peu jusqu'à 125°. On verse le produit refroidi dans l'eau; on fait bouillir le précipité avec de l'eau, puis on l'épuise par l'alcool bouillant. Celui-ci dépose par le refroidissement des cristaux qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool additionné d'acide acétique.

L'anthragallol est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique avec une couleur brune, peu soluble dans l'eau, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré ainsi que dans une solution bouillante d'alun. Cette dernière solution laisse déposer par le refroidissement une laque d'alumine en flocons bruns. Les alcalis purs le dissolvent avec une belle couleur verte qui devient jaune brun à l'air, mais qui ne se modifie pas par l'ébullition à l'abri de l'air. La solution ammoniacale est d'un brun verdâtre et devient bleue par l'ébullition.

Les acides précipitent de cette solution des flocons bruns qui cristallisent dans l'alcool en aiguilles brillantes, presque noires.

La solution alcoolique d'anthragallol, additionnée d'une solulution alcoolique d'acétate de plomb, donne un précipité brun violet, dont la composition se rapproche de la formule $C^{14}H^5O^5Pb^2.C^2H^3O^2$.

Bouilli avec 10 fois sur poids d'anhydride acétique, l'anthragallol fournit un dérivé triacétylé $C^{14}H^5(C^2H^3O)^3O^5$, cristallisable dans l'acide acétique bouillant en aiguilles jaune clair, fusibles entre 171 et 175°. La potasse étendue et froide, saponifie en partie ce dérivé acétylé en donnant un dérivé acétylé inférieur, également cristallisé en aiguilles.

L'ébullition prolongée de l'anthragallol avec l'acide azotique étendu le transforme en acide phtalique.

L'auteur a cherché à obtenir l'anthragallol par l'action de l'acide sulfurique (50 p.) sur un mélange de pyrogallol (1 p.) et d'anhydride phtalique (2 p.). Le mélange se colore d'abord en

verdâtre, puis, vers 130° en jaune brun; à 160° la réaction est terminée et le produit, traité comme par le mélange d'acide gallique et d'acide benzoïque, fournit de l'anthragallol (30 % environ du rendement théorique).

L'anthragallol est évidemment une anthraquinone trihydroxylée. Pour savoir si l'anthraquinone dont il dérive est identique avec l'anthraquinone ordinaire, l'auteur a étudié son produit de réduction par l'amalgame de sodium. La dioxyanthraquinone produite ne différait en rien de l'*alizarine* et fournissait par son oxydation un produit paraissant identique avec la purpurine.

L'auteur admet pour expliquer l'isomérie de la purpurine avec l'anthragallol que les hydroxyles, contenus tous trois dans le même noyau benzique, occupent dans la purpurine, suivant M. Baeyer, les positions 1, 2 et 4 et dans l'anthragallol, ainsi que dans l'acide gallique et dans le pyrogallol, les positions 1, 2 et 3.

Ce sont les seules trioxyanthraquinones possibles renfermant les trois OH dans le même noyau.

Recherches sur les eugénols substitués; par **M. A. CAHOURS** (1).

D'après les travaux publiés dans ces dernières années, la constitution de l'eugénol peut être représentée par la formule $C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\CH^3O\\C^3H^5\end{matrix}\right.$, dans laquelle l'hydroxyle peut être remplacé par un groupe oxy-alcoolique, pour donner des eugénols substitués dont le premier, l'éthyleugénol a été décrit en 1858 par l'auteur, qui fait connaître aujourd'hui une série de dérivés substitués analogues, obtenus par l'action, en vase clos, des iodures alcooliques sur l'eugénol potassé, en présence d'une petite quantité d'alcool.

Propyleugénol. — On chauffe, au bain-marie, dans un ballon fermé à la lampe, un mélange de 100 p. d'eugénol, 100 p. d'iodure de propyle et 34 à 35 p. de potasse, dissoute dans l'alcool fort. Après quelques heures, on traite le contenu du ballon par l'eau, on lave à la potasse l'huile qui se sépare, pour la priver de l'excès d'eugénol, on la lave encore à l'eau, puis on la rectifie.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 151.

Le propyleugénol est un liquide mobile, de couleur ambrée, doué d'une odeur de girofle, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il bout entre 263 et 265°; densité à 16°=1,0024. Le brome et l'acide nitrique l'attaquent énergiquement.

Délayé dans dix fois son poids d'eau et traité par une solution étendue et chaude de permanganate de potasse, il s'oxyde et se transforme en un sel potassique d'un acide précipitable par HCl Cet acide est à peu près insoluble dans l'eau froide et cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles satinées et dans l'alcool, par évaporation lente, en beaux prismes jaunâtres. C'est l'*acide propylméthylprotocatéchique*

$$C^{11}H^{14}O^4=C^6H^3(CO^2H)(OCH^3)(OC^3H^7).$$

Isopropyleugénol $C^{13}H^{18}O^2$. — Il s'obtient comme le propyleugénol. Il bout à 252-254°. Densité à 17°=0,199 (1). Traité par le permanganate, il fournit le dérivé isopropylique de l'acide méthylprotocatéchique, cristallisant facilement.

Butyleugénol $C^{14}H^{20}O^2$. — Liquide ambré, bouillant à 272-274°; densité à 0°=0,985. Son oxydation le transforme en *acide butylméthylprotocatéchique* $C^6H^3(CO^2H)(OCH^3)(OC^4H^9)$.

Amyleugénol $C^{15}H^{22}O^2$. — Liquide de couleur ambrée, distillant entre 283 et 285°; densité=0,976 à 16°; son odeur rappelle à la fois celle des girofles et celle des composés amyliques.

L'*acide amylméthylprotocatéchique* $C^6H^3(CO^2H)(OCH^3)(OC^5H^{11})$ ressemble au dérivé propylique et cristallise facilement.

Hexyleugénol. — Liquide bouillant entre 296 et 300°.

Allyleugénol $C^6H^3(OC^3H^5)(OCH^3)C^3H^5$. — Il a été obtenu comme le propyleugénol, en remplaçant l'iodure de propyle par le bromure d'allyle. Il bout entre 267 et 270°; densité =1,018 à 15°. A la fin de sa distillation, le thermomètre s'élève vers 300° et les dernières portions (de 284 à 290°) se prennent par le refroidissement en une masse résineuse, qui paraît être un produit de polymérisation, car sa composition élémentaire est la même.

Benzyleugénol. — Liquide jaune brunâtre, plus dense que l'eau, se décomposant par la distillation.

Éthyléneugénol. — Le bromure d'éthylène agit comme les iodures alcooliques sur l'eugénol potassé; il se sépare du bromure de potassium et la solution alcoolique, additionnée d'eau,

(1) Sans doute par suite d'une erreur d'impression.

fournit une masse semi-solide, d'apparence cristalline qui, après lavage à la potasse et à l'eau, cristallise dans l'alcool en belles feuilles nacrées, blanches.

L'éthyléneugénol est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble à l'ébullition. Il fond à 89°. Sa solution éthérée l'abandonne par l'évaporation en prismes brillants. La benzine et le toluène l'abandonnent par le refroidissement en aiguilles lancéolées; l'acide acétique cristallisable et l'éther acétique, en aiguilles transparentes. Ces liquides le dissolvent très-peu à froid.

La composition de l'éthyléneugénol se représente par la formule

$$C^{22}H^{26}O^4, \quad \text{soit} \quad C^6H^3\left\{\begin{matrix} O\text{—}C^2H^4\text{—}O \\ OCH^3 \qquad OCH^3 \\ C^3H^5 \qquad C^3H^5 \end{matrix}\right\}C^6H^3.$$

Le permanganate potassique transforme l'éthyléneugénol en un acide insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, sur lequel l'auteur se propose de revenir.

Sur le cumophénol; par **MM. PATERNO et SPICA** (1).

Le *cumophénol* $C^6H^4<\begin{matrix}C^3H^7\\OH\end{matrix}$ a été préparé en partant du cumène (isopropylbenzine) dérivé de l'acide cuminique. On fond un mélange de 1 p. de cuménylsulfite de potassium et de 2 p. de potasse et l'on isole le phénol produit en suivant la marche habituelle. On obtient ainsi 44 de cumophénol $^0/_0$ du poids du cumène employé.

Le cumophénol fond à 61° et présente une grande tendance à rester en surfusion. Il ne possède qu'une faible odeur de phénol et s'altère peu à peu à l'air. Il bout à 228-229° sous une pression de 758^{mm}.

Le *méthylcumophénol* $C^9H^{11}.OCH^3$, préparé par l'action de l'iodure de méthyle et de la potasse sur le cumophénol, est un liquide très-réfringent, d'une odeur d'anis, bouillant à 213-214°. Densité à 0° = 0,962. Il paraît fournir de l'acide anisique par oxydation.

L'*acétate de cuményle* $C^9H^{11}O.C^2H^3O$ a été obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur le cumophénol. Il bout à 244°. Densité à 0° = 1,026.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 83. — Corresp. italienne.

Sur l'émodine de l'écorce de Rhamnus frangula ; par MM. C. LIEBERMANN et M. WALDSTEIN (1).

Désirant entreprendre quelques études sur l'acide frangulique que M. Faust a découvert et envisagé comme un isomère de l'alizarine (t. XIX, p. 323), les auteurs ont fait retirer cet acide des écorces de *Rhamnus frangula* dans l'usine de M. Merck, en suivant les indications de M. Faust. L'analyse du produit purifié par sublimation et par cristallisation dans l'alcool absolu, puis séché à 150°, a conduit non à la formule de l'alizarine mais à celle de l'émodine, $C^{15}H^{10}O^5$ (trioxyméthylanthraquinone). L'analyse du dérivé acétylé, obtenu par l'action de l'anhydride acétique à 180°, a conduit de même à la formule $C^{15}H^7(C^2H^3O)^3O^5$. Ce dérivé cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 193°.

L'action de la poudre de zinc sur le produit examiné est la même que sur l'émodine c'est-à-dire qu'elle fournit du méthylanthracène (t. XXV, p. 224). La comparaison des autres propriétés avec celles de l'émodine ne laisse pas de doute sur l'identité avec cette dernière, dont la présence dans le Rhamnus frangulus est ainsi démontrée.

Quant à l'acide frangulique de M. Faust, il est probablement différent de l'émodine, à en juger par les propriétés de son dérivé acétylé; peut-être existe-t-il dans l'écorce en même temps que l'émodine et les auteurs se proposent de le rechercher dans les eaux-mères de la fabrication de cette dernière.

Sur un nouveau dérivé des matières albuminoïdes; par M. P. SCHUTZENBERGER (2).

Ce composé a été obtenu par le traitement de 10 kilogrammes d'albumine par la baryte; on en a obtenu une cinquantaine de grammes. Le liquide résultant de l'action de la baryte à 130°, privé de l'excès de baryte par CO^2, a laissé déposer un mélange cristallin de leucine, de tyrosine et de butalanine. L'eau mère sirupeuse, étendue d'eau et privée par l'acide sulfurique de la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1775.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 124.

baryte combinée, a fourni par la concentration de nouveaux dépôts cristallins, dont les premières portions fournissent le nouveau produit que l'on sépare par une série de cristallisations fractionnées.

C'est un corps blanc mat, crayeux, cristallisé en boules, insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool froid à 90 centièmes; l'eau à 16° en dissout 5,3 % de son poids; l'eau bouillante en dissout davantage. Il fond entre 245 et 250° en se décomposant. Les produits de cette décomposition sont : 1° de l'eau et le carbonate d'une base volatile, qui se réunissent dans le récipient pour former un liquide incolore, à réaction alcaline, à odeur de raifort, fumant au contact de HCl; il s'y dépose des lames cristallines; 2° un sublimé neigeux; 3° un résidu liquide jaune.

La base huileuse possède la composition de la collidine. Son chloroplatinate forme un précipité cristallin jaune ayant pour composition $(C^8H^{11}Az.HCl)^2PtCl^4$.

Le sublimé blanc offre les caractères de la butalanine.

Enfin, le résidu fusible non volatil, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, répond à la formule C^7H^9AzO.

Le corps primitif lui-même a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^7H^{11}AzO^2$. L'auteur le nomme *tyroleucine*. Son dédoublement pyrogéné se représente par les deux équations :

$$C^7H^{11}AzO^2 = H^2O + C^7H^9AzO$$
$$2C^7H^{11}AzO^2 = CO^2 + C^8H^{11}Az + C^5H^{11}AzO^2.$$

La *leucéine* $C^6H^{11}AzO^2$, qui se rencontre dans les dépôts d'où l'on a isolé la tyroleucine, peut être envisagée comme une combinaison de tyroleucine et de butalanine :

$$C^7H^{11}AzO^2 + C^5H^{11}AzO^2 = 2C^6H^{11}AzO^2.$$

L'action de la chaleur sur la leucéine est la même que sur la tyroleucine; le sublimé de butalanine est seulement plus abondant.

Sur les principes cristallisés de l'écorce de coto; par M. J. JOBST (1).

L'auteur a retiré récemment de ces écorces, originaires de Bolivie, un alcaloïde qu'il a nommé cotoïne (t. XXVI, p. 418).

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1633.

Ayant eu l'occasion d'en examiner un nouvel envoi, il en a retiré en suivant la même marche, un principe cristallisé en lamelles jaunes dont les propriétés sont différentes de celles de la cotoïne et qu'il nomme *paracotoïne* (les écorces elles-mêmes différaient d'aspect et de saveur de celles examinées en premier lieu). La paracotoïne ne possède pas la saveur mordicante de la cotoïne; en outre elle est notablement moins soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'ammoniaque et la potasse. Elle ne se colore pas en rouge, mais en jaune, par l'acide nitrique.

Sur les alcaloïdes de l'Aconitum napellus ; par M. C.-R.-A. WRIGHT (1).

Dans une notice préalable l'auteur avait signalé dans l'*Aconitum ferox* la présence d'un alcaloïde incristallisable, la *pseudo-aconitine* $C^{36}H^{49}Az^{2}O^{11}$, susceptible de donner des sels bien définis.

L'Aconitum napellus fournit deux alcaloïdes, dont l'un, en faible quantité, cristallise facilement dans l'éther, tandis que l'autre est incristallisable, mais fournit des sels cristallisés. Ceux-ci possèdent une saveur amère, mais ne provoquent pas sur la langue l'irritation qui caractérise la racine d'aconit. L'auteur donne à cette base, qui est relativement inactive sur l'économie, le nom de *picraconitine* et lui assigne la formule $C^{31}H^{45}AzO^{10}$.

Pour obtenir l'aconitine proprement dite, $C^{33}H^{43}AzO^{12}$, à l'état de pureté, il faut la soumettre à plusieurs cristallisations dans l'éther puis la transformer en sel (bromhydrate) et la remettre en liberté par l'ammoniaque ou par un carbonate alcalin. L'auteur envisage l'aconitine de Duquesnel $C^{27}H^{40}AzO^{10}$ comme l'alcaloïde impur.

La picraconitine se rencontre dans les eaux mères alcooliques du chlorhydrate d'aconitine.

Un traitement de la racine d'aconit (2 quintaux) par le procédé de Duquesnel n'a fourni qu'un seul alcaloïde cristallisable, l'aconitine, pas de picraconitine, mais une quantité notable d'un corps amorphe, donnant des sels amorphes.

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 222.

Recherches sur la picrotoxine; par MM. PATERNO et OGLIALORO (1).

L'analyse de la picrotoxine soumise à une série de cristallisations et fondant à 199-200° a conduit les auteurs à la formule $C^{9}H^{10}O^{4}$ qui ferait de ce principe un isomère des acides vératrique, hydrocaféique, évernique et umbellinique. Le dérivé bromé sur lequel s'est appuyé M. Barth, pour établir la formule $C^{9}H^{12}O^{5}$ est très-peu stable et ne présente pas une composition constante. L'ébullition de ce dérivé avec l'alcool donne naissance à un produit exempt de brome et cristallisable en aiguilles fusibles à 250°.

Si l'on fait passer un courant de HCl à travers une solution étérée de picrotoxine, il se sépare une combinaison cristalline, fusible au-delà de 310° et présentant la composition $C^{27}H^{28}O^{11} = 3C^{9}H^{10}O^{4} - H^{2}O$; les auteurs la nomment *picrotoxide*.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur la préparation des ferments non figurés; par M. ERLENMEYER (2).

Une solution saturée à froid d'acide salicylique n'altère pas l'activité des ferments non figurés; en traitant un estomac ou une caillette coupée en morceaux par un pareil liquide, la pepsine est extraite avec toutes ses propriétés, et la solution se conserve longtemps sans s'altérer; par l'addition d'alcool, le ferment se précipite en flocons blancs et peut être redissous dans l'eau.

L'acide formique d'une densité de 1,205, étendu de 1000 parties d'eau, donne les mêmes résultats que l'acide salicylique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 83. — Corresp. italienne.

(2) *Sitzungsberichte der K. B. Academie der Wissenschaften*, 1875, p. 72, et *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xv, p. 496.

Sur la présence constante d'un composé sulfocyanique dans l'urine des carnivores ; par M. Rich. GSCHEIDLEN (1).

L'auteur prend 50cc d'urine, les évapore au bain-marie au tiers du volume, additionne de lait de chaux, filtre, acidule par HCl et ajoute quelques gouttes de perchlorure de fer, puis dose par un procédé colorimétrique le sulfocyanogène, en prenant comme type de comparaison une solution aqueuse très-faible de perchlorure de fer additionnée de 1cc de liqueur à 1% de sulfocyanogène, qu'on prépare en dissolvant 1,0311 de sulfocyanate de potassium dans 61,6cc d'eau. Il a ainsi trouvé de 0,001 à 0,032mgr de sulfocyanogène excrétés par jour chez l'homme.

Sur la présence de l'alcool dans l'organisme ; par M. A. RAJEWSKI (2).

L'auteur a injecté à quelques lapins de l'alcool, et, après un temps plus ou moins long, a distillé avec de l'eau les organes broyés de ces animaux ; il a obtenu la réaction de l'iodoforme dans tous les cas, même sur des lapins qui n'avaient pas reçu d'alcool et qui servaient de contrôle. Il en conclut que la recherche de l'alcool par l'iodoforme ne peut convenir chez ces animaux.

Sur la présence de la méthylamine dans l'organisme ; par M. H. SCHWARTZ (3).

En distillant des matières fécales avec de la chaux, l'auteur a obtenu de l'ammoniaque mélangée d'une faible quantité de méthylamine, qu'il a retirée et analysée à l'état de chloroplatinate.

Sur l'urobiline ; par M. J. ESOFF (4).

L'auteur prend l'urine fraîche, la précipite successivement et complétement par l'acétate et le sous-acétate de plomb, lave les

(1) *Pflüger's Archiv*, t. XIV, p. 401.
(2) *Arch. der Physiol.*, t. XI, p. 422, et *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XV, p. 296.
(3) *Chemische Centralblatt*, 1876, p. 5.
(4) *Archiv der Physiologie*, t. XII, p. 50.

dépôts réunis, les recueille sur un filtre et les décompose par l'alcool additionné d'acide sulfurique ; il filtre la solution, l'étend d'eau et l'agite avec du chloroforme jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus. Le chloroforme est filtré et agité avec de l'acide sulfurique très-étendu, puis distillé en partie, et le résidu agité encore avec de l'eau acidulée. On enlève ainsi au chloroforme une partie de l'urobiline, mais elle reste en grande partie dans le chloroforme avec les graisses, etc., et se trouve perdue. Ce traitement, renouvelé en entier sur l'eau acidulée, abandonne l'urobiline impure par la distillation du chloroforme.

Sur 39 échantillons d'urine, 4 ont montré directement la bande d'absorption de l'urobiline, et 35 après l'addition d'acide, surtout minéral (l'acide acétique est bien moins efficace) ; les premiers avaient tous une réaction acide ; les derniers une réaction tantôt alcaline, tantôt acide ou neutre. Quelquefois, on ne voit la bande caractéristique que dans le liquide sulfurique provenant du traitement des précipités plombiques.

Les agents oxydants ou réducteurs détruisent l'urobiline, mais la fermentation n'a aucune influence sur elle ou sur son corps générateur.

Sur la formation du glycogène dans le foie; par M. von MERING (1).

L'auteur a soumis des chiens à la diète pour priver leur foie de glycogène, et a recherché cette substance après l'ingestion de différents sucres et aliments. Le glucose, les sucres de canne et de lait, le sucre interverti, l'inuline, la lichénine, la glycérine, l'arbutine, la gélatine et les matières albuminoïdes ont occasionné la formation du glycogène ; l'inosite, la mannite, la quercite et les graisses n'en ont pas produit, et sauf les graisses, bien entendu, se retrouvent dans les urines. Après l'ingestion d'arbutine, l'urine contenait de notables quantités d'acides sulfoconjugués (2), et l'éther en a extrait de l'hydroquinone et de la méthylhydroquinone. On sait que ces deux composés, avec le glucose, sont les produits de dédoublement de l'arbutine, d'après MM. Hlasivetz et Habermann (3).

(1) *Pflüger's Archiv*, t. XIV, p. 274.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 323.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 37.

Sur le pigment noir des cheveux et des plumes ; par MM. W.-R. HODGKINSON et W.-C. SORBY (1).

Les cheveux blancs ou les plumes blanches se dissolvant peu à peu complétement dans l'alcide sulfurique dilué, à une douce chaleur. Mais les plumes ou les cheveux, noirs ou bruns, laissent par ce traitement un résidu noir. Cette substance, qui n'existe qu'en très-petite quantité dans les plumes noires en général, peut être extraite le plus avantageusement des plumes de grolle, qui en renferment 1 % environ. On les prive d'abord des matières grasses et cireuses par un traitement à l'alcool ammoniacal, puis on les fait digérer avec de l'acide sulfurique dilué qu'on renouvelle de temps en temps, pendant quelques jours, jusqu'à ce qu'il reste incolore. Le résidu noir est alors lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué chaud, puis avec de l'eau. Pour lui enlever les dernières traces de matières grasses, on le reprend par l'alcool bouillant et par l'éther. Ainsi purifié, le pigment noir présente une composition qui conduit à la formule $C^{18}H^{16}Az^{2}O^{8}$. Il n'est pas attaqué par les acides ou les alcalis dilués ; l'acide azotique l'oxyde lentement. Le brome le transforme en un composé soluble dans l'eau, et dont la solution est douée d'un spectre d'absorption caractéristique.

Dans les cheveux bruns ou roux, ce pigment (*pigmentum nigrum*) est accompagné d'un pigment brun, qui se dissout dans l'acide sulfurique dilué.

Les plumes peuvent être partagées eu deux classes, celles qui contiennent le pigment noir et celles qui renferment plusieurs pigments colorés.

M. Sorby est porté à croire que le pigment noir des plumes et des cheveux est identique avec le pigment de la peau des nègres.

Sur le dégagement d'oxygène produit par les parties vertes des plantes placées dans l'eau bouillie sous l'influence des rayons solaires ; par M. J. BŒHM (2).

L'auteur résume comme il suit les résultats de ses recherches.

1° Lorsque l'on place à l'abri de la lumière des rameaux verts

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 203.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXV, p. 248.

dans une atmosphère oxygénée confinée (fermeture au mercure), il se produit d'abord une diminution dans le volume du gaz, mais plus tard ce volume augmente au contraire, et cela avant la consommation totale de l'oxygène.

2° La diminution de volume observée, dans l'obscurité ou à la lumière diffuse faible, d'une atmosphère oxygénée sous l'influence des rameaux verts, n'est pas due à une assimilation d'oxygène, comme cela a lieu pendant la germination des graines oléagineuses, mais à l'absorption de l'acide carbonique formé pendant la respiration normale.

3° Lorsqu'on introduit des plantes fraîches dans de l'acide carbonique pur, sur la cuve à mercure, il se produit également une diminution de volume, contrairement à l'assertion de Saussure, mais cette diminution fait bientôt place à une augmentation, par suite de la respiration interne.

4° L'absorption de l'acide carbonique par les plantes fraîches n'est pas déterminée exclusivement par les sucs intra-cellulaires. Elle se produit notamment aussi avec des rameaux desséchés préalablement à 100°, comme cela a lieu avec le charbon.

5° Si l'on expose sous l'eau bouillie aux rayons solaires des pousses fraîches de *Ligustrum vulgare*, il se dégage beaucoup plus d'oxygène que celui qui correspond à la quantité d'air contenue dans les pousses. Cet oxygène provient principalement de la respiration interne des pousses vertes. Le dégagement de gaz se ralentit de plus en plus et devient nul après 3 ou 4 jours, quoique les rameaux paraissent encore sains et que leurs lenticelles se développent encore lorsqu'on les expose à l'air humide. Si on répète alors l'expérience dans l'eau bouillie, au soleil, il ne se dégage que quelques bulles de gaz au début. Si on la poursuit une semaine, l'écorce brunit et il se dégage de l'acide carboniqne et de l'hydrogène par suite d'une fermentation butyrique.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Email pour les objets en fonte (1).

En Angleterre, on emploie de la manière suivante un émail d'un beau blanc et très-solide pour les objets en fonte : on porte

(1) *Moniteur des brevets d'invention*, janvier 1877.

les objets à émailler, dans le sable, au rouge; on les y laisse pendant une demi-heure, on les fait lentement refroidir, puis on les lave soigneusement avec de l'acide sulfurique étendu et chaud ou de l'acide chlorhydrique; on rince avec de l'eau et on les fait sécher. On donne alors une première couche en appliquant le mélange indiqué plus loin, puis on sèche à haute température, et on chauffe dans des moufles séparés pour produire la vitrification des couches appliquées.

Préparation du mélange. — On mélange 6 p. de silicate de potasse, 3 p. de borax, 1 p. de minium, 1 p. d'oxyde de zinc; on pulvérise finement; on maintient quatre heures au rouge, et à la fin on rend la matière semi-fluide en élevant la température; la masse est ensuite brusquement refroidie dans de l'eau froide; on en mélange 1 p. avec 2 p. de farine d'os et on en fait une bouillie en broyant avec une quantité suffisante d'eau.

Sur la première couche on applique successivement les mélanges suivants, préparés comme le précédent : d'abord, 32 p. d'os calcinés, 16 p. de terre à porcelaine, 14 p. de feldspath, 4 p. de cendres potassiques; on agite avec de l'eau; on sèche, on calcine et on refroidit très-brusquement avec de l'eau; la masse pulvérisée est amenée, au moyen d'eau, à l'état de bouillie et broyée avec 16 p. de silicate de potasse, 5,5 p. d'os calcinés et 3 p. de quartz calciné.

Quand les objets ont été bien séchés, on passe à l'application du troisième mélange : 4 p. de feldspath, 4 p. de sable pur, 4 p. de cendres potassiques, 6 p. de borax, 1 p. d'oxyde de zinc, 1 p. de salpêtre, 1 p. d'acide arsénieux, 1 p. de carbonate de chaux très-pur. Ces matières sont mélangées, calcinées, refroidies très-brusquement dans l'eau, puis broyées avec 5,5 p. d'os calcinés et 3 p. de quartz.

Sur la transformation du sucre cristallisable en glucose inactif dans les sucres bruts de canne; par M. U. GUYON (1).

Le sucre réducteur contenu dans les sucres bruts de canne est, d'après les recherches de MM. Müntz, A. Girard et Laborde, un glucose inactif. La proportion de ce glucose est très-variable et l'auteur a recherché si elle augmentait avec le temps; il a

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 606.

reconnu en effet que, comme les mélasses, les sucres bruts de canne perdent avec le temps du sucre cristallisable et gagnent du sucre incristallisable.

Il a abandonné à eux-mêmes des tubes scellés à la lampe et renfermant de 80 à 100 grammes de sucre brut, puis a déterminé la perte en sucre cristallisable et le gain en sucre incristallisable (il se manifeste une forte pression dans les tubes).

Origine des sucres.	Durée de l'exp. en jours.	Perte en sucre cristallis.	Gain en sucre incristallis.	Perte de rendem. au raffinage.
Mayotte.....	186	1,55 %	1,90 %	5,35 %
Guadeloupe ...	181	3,40	5,82	15,04
Guadeloupe ...	98	1,00	1,42	3,84
	157	3,30	3,74	10,78

Le rendement est calculé avec le coefficient 2 pour glucose. La production de glucose est plus forte en été qu'au printemps; les sucres peu humides n'éprouvent pas d'altération sensible.

L'auteur a examiné des sucres de provenance identique contenus dans des sacs, dont les uns avaient été plus ou moins avariés par l'eau de mer, tandis que d'autres n'avaient pas subi d'avaries ; il a reconnu que par le fait de ces avaries le rendement au raffinage pouvait s'abaisser de 33 % par le seul fait de la diminution du sucre cristallisable et de l'augmentation du glucose.

Cette transformation n'est pas due à l'acidité des sucres, car les échantillons examinés étaient très-peu acides ou même neutres ; elle paraît due à une véritable fermentation.

Substitution de la chlorophylle aux sels de cuivre employés ordinairement dans la préparation et la conservation des fruits et des légumes verts; par **M. A. GUILLEMARE** (1).

On a l'habitude de remédier à la décoloration des légumes verts résultant de leur ébullition avec l'eau dans le procédé de conservation Appert, par l'addition de sulfate de cuivre. L'auteur substitue à ce sel exclusivement la chlorophylle ajoutée pendant l'opération dite du *blanchissage*, et consistant à plonger le produit dans l'eau bouillante, puis brusquement dans l'eau froide. La fibre végétale des légumes et la matière féculente se saturent de chlorophylle à 100° et ne l'abandonnent plus par l'*ébullition*.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 685.

Pour obtenir la chlorophylle soluble, on traite les épinards ou le feuillage des légumineuses par la soude caustique ; on précipite par l'alun et on redissout la laque dans un phosphate alcalin. C'est cette solution, assez instable, qu'on ajoute au blanchissage.

Essai de l'acide salicylique commercial ; par M. M. KOLBE (1).

Pour reconnaître la pureté de l'acide salicylique commercial, l'auteur propose d'en dissoudre environ $^1/_2$ gr. dans 5^{cc} d'alcool, de verser la solution, qui doit être claire, dans un verre de montre et de la laisser évaporer à l'air. L'acide salicylique reste alors sous la forme d'un anneau d'efflorescences cristallines. Cet anneau est blanc, si l'acide salicylique est de très-bonne qualité et a été purifié par cristallisation ; l'anneau est jaunâtre ou jaune, si l'acide a été simplement précipité ; enfin, si l'anneau est brunâtre ou même brun, quoique la poudre soit blanche, l'acide salicylique est très-impur et ne doit pas être employé comme médicament.

Sur le caoutchouc vulcanisé ; par M. TURPIN (2).

Les plus importants de ces produits sont : la *parchemine*, l'*ivoire végétal*, le *caoutchouc dentaire* et les *jouets d'enfants, en caoutchouc vulcanisé* (3).

La *parchemine* est du caoutchouc vulcanisé, en feuilles très-souples et extensibles, remplaçant avec avantage, par sa souplesse et son imperméabilité, le papier glacé, la peau fine, la baudruche ou le parchemin, qui sont employés pour coiffer ou recouvrir les flacons et les vases des parfumeurs, pharmaciens ou droguistes, etc. Elle est blanche ou diversement colorée en couleurs vives, et est obtenue par l'emploi de divers sulfures mêlés, en poudre fine, au caoutchouc de Para, soumis ensuite à froid, en feuille, à la vulcanisation par le chlorure de soufre dissous dans le sulfure de carbone.

L'*ivoire végétal* est un produit très-intéressant, donnant lieu,

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XIV, p. 144.

(2) *Société d'encouragement*, séance du 11 mai 1877. — Extrait du rapport fait par M. Cloëz.

(3) La Société d'encouragement a décerné une médaille de platine à M. Turpin pour les progrès qu'il a réalisés dans cette industrie.

en quelque sorte, à une industrie nouvelle. On l'obtient en incorporant de la magnésie calcinée au caoutchouc et en comprimant ensuite le mélange à une haute pression dans des moules convenablement chauffés. Cette matière ne contient pas de soufre. Elle a une homogénéité parfaite, une densité égale à celle de l'ivoire, une élasticité aussi grande et une ténacité telle qu'une bille de billard peut tomber de 20 mètres de hauteur sur le pavé sans se rompre.

Cette matière est évidemment destinée à de nombreuses applications dans des arts très-divers.

Le *caoutchouc dentaire* de M. Turpin a introduit en France une fabrication dont les Anglais avaient eu, pendant longtemps, le monopole. C'est une préparation de caoutchouc, colorée en rouge comme les gencives, qui est en plaques souples, et qui peut se pétrir et se mouler à froid.

Les jouets d'enfants sont la partie la plus considérable de la fabrication de M. Turpin ; il est parvenu par un moyen simple, l'immersion pendant quelques secondes dans le sulfure de carbone, à leur ôter la mauvaise odeur que le caoutchouc durci reçoit du chlorure de soufre. Aux couleurs ordinaires dont on se servait, M. Turpin a substitué une série de couleurs vives et graduées, mais parfaitement inoffensives.

Sur la chrysoïdine; par **M. A.-W. HOFMANN** (1).

La chrysoïdine est une nouvelle matière jaune orange, introduite dans l'industrie par MM. Williams, Thomes and Dower, de Londres. Elle se présente sous la forme d'une poudre cristalline ou en cristaux assez volumineux et brillants, d'un gris foncé, avec des reflets verdâtres ; vus par transparence, les cristaux minces paraissent rouges ; les cristaux volumineux sont opaques ; leur poudre est rouge. Ils sont assez solubles dans l'eau, surtout à chaud, et très-solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Les solutions saturées à chaud se prennent par le refroidissement en une gelée formée d'aiguilles déliées ; les solutions étendues l'abandonnent, surtout en présence d'acide chlorhydrique, en cristaux isolés bien formés. Les solutions sont rouge orange et douées

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 213.

d'un grand pouvoir tinctorial, l'addition de HCl leur communique une teinte cramoisi.

L'analyse du produit commercial, qui est à peu près pur, a conduit à la formule d'un chlorhydrate $C^{12}H^{12}Az^4.HCl$, formule qui est confirmée par l'analyse du chloroplatinate

$$(C^{12}H^{12}Az^4.HCl)^2PtCl^4.$$

La base, mise en liberté par la soude ou par l'ammoniaque, se sépare en flocons jaunes peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther ; elle cristallise plus difficilement que ses sels ; sa solution aqueuse bouillante l'abandonne en filaments déliés et contournés. Elle fond à 110°.

L'azotate cristallise en aiguilles rouges.

La formule $C^{12}H^{12}Az^4$ représente une diamido-azobenzide $C^{12}H^8(AzH^2)^2Az^2$ et place la chrysoïdine entre l'amidodiazobenzide, ou jaune d'aniline de MM. Griess et Martius $C^{12}H^9(AzH^2)Az^2$, et le brun de phénylène-diamine de M. Martius, ou triamido-azobenzide

$$C^{12}H^7(AzH^2)^3Az^2.$$

La réduction de la dinitrazobenzide fournit un dérivé amidé, la diphénine, auquel Gerhardt et Laurent assignaient la composition de la diamido-azobenzide $C^{12}H^{12}Az^4$; mais mademoiselle J. Lermontoff a montré que la diphénine renferme $C^{12}H^{14}Az^4$ (t. XVII, p. 517) comme l'hydrazo-aniline de M. Haarhaus (t. V, p. 388). Ni l'un ni l'autre de ces produits ne fournissent de la chrysoïdine par oxydation. Comme ils prennent naissance par l'action de l'acide azoteux sur l'aniline et sur la phénylène-diamine, on pouvait espérer obtenir la chrysoïdine par l'action de l'acide azoteux sur un mélange de ces deux bases. Cependant on n'obtient ainsi qu'un mélange de jaune d'aniline et de brun de phénylène-diamine, ce qui doit tenir à l'extrême sensibilité de cette dernière à l'égard de l'acide azoteux ; la phénylène-diamine est entièrement transformée en brun avant que l'aniline ait été attaquée.

Mais si l'on fait passer un courant d'acide azoteux dans une solution alcoolique d'aniline, et si l'on ajoute de la phénylène-diamine à la solution quand les cristaux de diazo-amidobenzide, qui se transforme partiellement en son isomère l'amido-azobenzide, d'abord formés se sont redissous, la solution devient subitement rouge et il se dépose bientôt des cristaux d'azotate de chrysoïdine, si la concentration est suffisante. Cette chrysoïdine s'est

formée par l'action de la phénylène-diamine sur l'azotate de diazobenzide.

$$C^6H^4Az^2.AzO^3H + C^6H^8Az^2 = C^{12}H^{12}Az^4.AzO^3H.$$

Le chlorhydrate de chrysoïdine ainsi obtenu est identique avec le produit commercial.

Les agents réducteurs (sulfure ammonique) transforment la chrysoïdine en phénylène-diamine.

On obtient toute une série de matières colorantes analogues par l'action des autres amines ou diamines sur l'azotate de diazobenzide ou ses homologues (l'aniline donne ainsi le jaune d'aniline).

La diazotoluide (préparée par la paratoluidine), traitée par la toluylène-diamine fusible à 99°, fournit une matière colorante encore plus belle que la chrysoïdine. Les sels de la nouvelle base et la base libre elle-même sont remarquables par leur tendance à cristalliser. Le *chlorhydrate*, qui renferme $C^{14}H^{16}Az^4.HCl$, cristallise en belles aiguilles groupées en étoiles d'un jaune orange, fusibles à 183°.

La phénylène-diamine isomérique, obtenue par réduction de la nitraniline, ne donne pas ainsi de matière colorante.

Dans une note postérieure (1), M. Hofmann, repondant à une réclamation de M. O. Witt (2) qui a découvert la chrysoïdine et qui se réservait son étude, reproduit une lettre de M. Griess dans laquelle ce savant montre notamment que M. Caro a découvert la chrysoïdine en même temps que M. O. Witt.

Dans cette seconde note, l'auteur rectifie le fait relatif à la réduction de la chrysoïdine. Cette réduction fournit, non de la phénylène-diamine, mais un mélange d'aniline et de triamidobenzine. Il s'ensuit que la chrysoïdine possède une structure dissymétrique et doit être représentée par la formule

$$\begin{array}{l} AzC^6H^5 \\ \| \\ Az.C^6H^3(AzH^2)^2 \end{array}$$

Sa réduction est exprimée par l'équation

$$\begin{array}{l} AzC^6H^5 \\ \| \\ AzC^6H^3(AzH^2)^2 \end{array} + H^4 = C^6H^5AzH^2 + C^6H^3(AzH^2)^3.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 388.
(2) *Ibid.*, p. 350.

Sur la chrysoïdine et sur ses transformations
par M. Otto-N. WITT (1).

L'auteur, après une discussion sur la priorité de la découverte de la chrysoïdine, confirme les recherches de M. Hofmann sur cette matière colorante, et entre dans quelques considérations sur sa structure moléculaire. La triamidobenzine, qui prend naissance dans la réduction de la chrysoïdine, est identique avec la triamidobenzine dissymétrique 1, 2, 4 : il s'ensuit que la chrysoïdine, ou diamido-diazobenzide elle-même renferme les deux groupes AzH^2 dans le même noyau, benzique, et que ces groupes y occupent les portions 2 et 4, la position 1 étant occupée par la double liaison des atomes d'azote $C^6H^5Az{=}AzC^6H^3(AzH^2)^2$.

Préparation de la chrysoïdine. — On ajoute une solution de phénylène-diamine à 10 % à une solution d'un sel de diazobenzide au 100e. On dissout le précipité rouge produit dans l'eau bouillante, on laisse refroidir à 50°, on précipite la solution par l'ammoniaque au 10e et l'on fait cristalliser la base d'abord dans l'alcool à 30 centièmes, puis dans l'eau bouillante.

La base pure se dépose en fines aiguilles jaunes, fusibles à 117°,5. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et l'aniline. C'est une base assez forte, mais qui ne forme des sels stables qu'avec un équivalent d'acide. Ces sels sont indécomposables par l'eau et solubles dans l'eau bouillante avec une couleur jaune ; l'addition d'un excès d'acide précipite un sel acide. Les sels neutres (chlorhydrate, nitrate, sulfate, oxalate) cristallisent chacun sous deux formes différentes, qui se produisent quelquefois simultanément. Tantôt les cristaux sont durs, noirs et brillants, groupés en trémies ; tantôt, surtout par un refroidissement brusque ou en présence d'un excès d'acide, ils forment de longs prismes brillants, d'un rouge de sang, ou de fines aiguilles. L'acétate est un sirop vert, incristallisable, soluble en toutes proportions dans l'eau. Le chlorhydrate forme avec les chlorures métalliques des sels doubles cristallisables. Le sel de zinc est un précipité cristallin brun rouge, très-peu soluble dans l'eau pure, insoluble dans un excès de chlorure de zinc.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 654.

Diméthylchrysoïdine. — L'iodhydrate se forme par l'action de CH^3I sur la chrysoïdine à chaud. La base libre cristallise confusément dans l'eau bouillante légèrement alcoolisée.

Tétraméthylchrysoïdine. — Elle se forme par l'action de la tétraméthylphénylène-diamine sur le sel de diazobenzide : elle paraît être incristallisable.

Dibenzylchrysoïdine. — Se forme par l'action de $C^6H^5CH^2Cl$ sur la chrysoïdine à 100°.

Ces dérivés teignent la soie et la laine en jaune, avec une nuance d'autant plus rouge que le poids moléculaire est plus élevé. La dibenzylchrysoïdine, notamment, est une matière colorante très-brillante.

Diacétylchrysoïdine $C^6H^5.Az^2.C^6H^3(AzHC^2H^3O)^2$. — On l'obtient par l'action de l'anhydride acétique sur la chrysoïdine libre. Elle cristallise dans l'acide acétique glacial en prismes durs ou en aiguilles d'un jaune orange, à éclat adamantin et groupées en étoiles; certaines faces présentent un dichroïsme bleu. Elle fond à 250°,5.

Réduction de la chrysoïdine. — Elle fournit comme on l'a vu la triamidobenzine 1, 2, 4.

Distillation sèche. — Si l'on chauffe l'acétate de chrysoïdine à 150-175°, le chlorhydrate à 200°, l'acide chrysoïdine-sulfureux à 250°, le dérivé diacétylé à 250°, il y a fusion, boursouflement et distillation d'un produit qui, dans tous les cas, est l'aniline; le résidu est un charbon poreux et brillant. Ce dernier, dans le cas du chlorhydrate, cède à l'alcool une matière colorante rouge violet qui paraît identique avec la *chrysoïdininduline* obtenue par l'action de l'aniline sur la chrysoïdine.

Dédoublement par fixation d'eau. — Sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu, la chrysoïdine se dédouble en donnant du phénol, une matière colorante brune qui paraît identique avec celle qui dérive de la triamidobenzine par oxydation, et de l'ammoniaque.

Action des amines. — Elle donne naissance à des matières colorantes appartenant à la classe des *indulines;* l'auteur désigne sous ce nom les matières colorantes dérivées en général des composés azoïques sous l'influence des amines. Il n'a préparé jusqu'à présent que le produit de l'action de l'aniline. C'est une matière d'un violet sale.

Action de l'acide nitreux. — Elle paraît produire un dérivé diazoïque, mais celui-ci est si altérable qu'il se décompose déjà

à la température ordinaire avec un vif dégagement d'azote et pr duction d'une matière ulmique brune.

Acide chrysoïdine-sulfureux. — La solution de la chrysoïdi dans l'acide sulfurique concentré, chauffée au bain-marie puis ve sée dans l'eau, fournit un précipité volumineux soluble dans l'a moniaque. La solution ammoniacale chaude, additionnée de chl rure de baryum, donne par le refroidissement des lamelles brun douées d'un éclat doré. C'est le *chrysoïdine-sulfite de baryu* $(C^{12}H^{11}Az^4SO^3)^2Ba$, qui permet de préparer les autres sels p double décomposition.

Le *sel de sodium* est facilement soluble et cristallise en lamell semblables à l'or massif.

Le *sel de cuivre* est un précipité rouge brun, insoluble, dev nant rouge foncé et cristallin par l'ébullition.

Le *sel ferrique* se précipite en flocons gélatineux d'un jau brun.

L'acide chrysoïdine-sulfureux libre est un précipité brun, q devient cristallin par l'ébullition, sans se dissoudre. Séché, ressemble au phosphore rouge; il n'a pas perdu les propriét basiques de la chrysoïdine, car il se dissout dans l'acide chlorh drique étendu et bouillant. L'acide chlorhydrique concentré dissout avec une couleur rouge cramoisi. Il ne fournit pas d'anili par réduction, ce qui montre que le groupe SO^3H est dans noyau benzique exempt de groupes AzH^2, et probablement da la position *para*.

La distillation sèche charbonne l'acide chrysoïdine-sulfure et fournit une petite quantité d'aniline. Cet acide n'est pas m difié par l'anhydride acétique à 100°, ni par l'aniline bouillan

L'acide chrysoïdine-sulfureux est une belle matière colorant donnant des nuances plus brunes que la chrysoïdine.

Revue des Brevets français.

112260. — *Procédé de blanchiment des fils et tissus et toutes les matières végétales textiles ou propres à la fabricati des pâtes à papier.* — Juron (les sieurs), repr. par Barrault, 1 boulevard Saint-Martin; 5 avril.

Ce procédé repose sur l'emploi des hypochlorites dans des co ditions spéciales.

112281. — *Perfectionnement dans la fabrication de l'acier.* — Baur, repr. par Desnos, 13, boulevard Saint-Martin ; 5 avril.

L'invention consiste dans l'introduction simultanée du chrome et du manganèse dans le fer, avec ou sans carbone.

112305. — *Production d'aldéhydes aromatiques des phénols au moyen du chloroforme, ou du chloral et des alcalis.* — Reimer, repr. par Guy, 64, faubourg Saint-Martin ; 5 avril.

Ce brevet est une application des réactions que nous avons signalées dans le *Bulletin,* t. XXVII, p. 121 et 422.

112310. — *Emploi des alcalis et des terres alcalines pour la production du fer doux.* — Vanderheym, repr. par Riquez, 26, rue d'Hauteville ; 6 avril.

Cet emploi a pour but l'élimination du silicium, qui donne de la dureté au fer. L'alcali est introduit sous la forme de carbonate pendant le travail du four à puddler. On peut également employer la chaux, mais avec une addition d'alumine.

112332. — *Procédé devant remplacer l'indigo par l'aniline dans la teinture des fibres végétales ou animales, tissées ou non.* — Jeannolle, 57, rue de Cormeilles à Levallois-Perret (Seine) ; 7 avril.

La base de ce procédé est l'oxydation des sels d'aniline en bain très-étendu, et en présence des tissus. Voici par exemple une formule pour obtenir une semblable teinture, pour 100 grammes de coton :

Aniline..... ...	5	kilogr.
Acide chlorhydrique..... ..	3	—
Acide sulfurique....	12	—
Bichromate de potasse.....	5	—

On prépare d'abord le chlorhydrate d'aniline, on dissout ensuite le bichromate séparément, et on étend le tout d'eau froide (1000 litres environ).

On manœuvre le coton pendant une heure environ, puis on lave et passe à 40° dans un bain légèrement alcalin. Pour donner de la solidité à la nuance bleu indigo obtenue, il faut donner un léger refleurage par un bleu à base d'aniline, ou plutôt par un passage dans une cuve faible d'indigo.

112338. — *Procédé de conservation des viandes fraîches.* — Rame, 8, rue Coatquen, à Rennes ; 22 avril.

On enduit la viande, convenablement préparée, d'un com-

posé d'alcool, d'eau, de gélatine et de sulfate de soude, le tout amené en dissolution au bain-marie.

112359. — *Liqueur anilinoïde atramentaire tinctoriale.* — Joly, repr. par Menu, 38, avenue du Bel-Air, Saint-Maur-les-Fossés (Seine) ; 11 avril.

Mélange d'acide tungstique, libre ou combiné, avec les principes colorants du campêche, des baies de sambuccus, du choux rouge ou des baies de myrtille.

112376.—*Perfectionnement dans la fabrication du gaz pour le chauffage et l'éclairage, et dans les appareils à ce destinés.* — Wanostrocht, repr. par Sautter, 6, rue de l'Oratoire; 11 avril.

Le gaz est obtenu, dans des cornues quelconques, par le passage de la vapeur d'eau surchauffée et d'un hydrocarbure sur de la craie, avec addition de résine, coke, charbon de bois ou autre matière carbonifère.

112379. — *Procédé mixte de traitement par voie humide et sèche des minerais de nickel de la Nouvelle-Calédonie.* — Bouilhet et Christophle, 56, rue de Bondy ; 11 avril ; et addition du 10 mai 1876.

Le procédé mixte que proposent les auteurs du brevet a pour but d'éliminer le fer par voie humide pour traiter ensuite le minerai par voie sèche. Si le minerai est traité directement par voie sèche, tout le fer reste associé au nickel réduit, et il est très-difficile de l'en séparer ensuite, soit par puddlage, soit par scorification, sans entraîner en même temps une perte considérable de nickel.

Le minerai concassé est soumis à une lévigation qui produit un premier dépôt de boues, très-pauvres en nickel et renfermant une grande partie du fer; on trie ensuite ménaniquement les fragments de minerai de nickel de ceux du minerai de fer, faciles à distinguer, on lave chaque portion isolément, pour joindre les boues ferrugineuses aux premières.

Après ce premier traitement mécanique, on traite le minerai de nickel par l'acide chlorhydrique qui attaque le silicate et l'oxyde de fer avant les silicates de nickel et de magnésium. Lorsque le silicate de nickel apparaît avec la teinte verte qui lui est propre, on le lave à l'eau et on le sèche, après toutefois s'être assuré par un essai que le fer n'y entre plus qu'en petite quantité. Les eaux-mères acides sont ensuite passées sur les boues ferrugineuses

contenant un peu de nickel qu'on isole par les procédés précédemment brevetés.

Le minerai de nickel est alors fondu avec du charbon de bois et un fondant composé, en proportions convenables, suivant la composition, de carbonates de sodium et de calcium ; on peut employer d'autres fondants, tels que le borax, etc. La fusion a lieu au creuset ou au four à réverbère au charbon ou au gaz (système Ponsard, Siemens ou autre). Ce qui reste de fer passe dans les scories.

Dans leur addition, les auteurs substituent d'autres acides l'acide chlorhydrique, notamment l'acide oxalique, qui produit un sel de fer soluble et un sel de fer insoluble.

Comme fondant, pour isoler par scorification les dernières portions de fer, le mélange suivant est un de ceux qui donnent le meilleur résultat.

Silice.....	68 p.
Chaux.....	15
Soude.....	12
Magnésie.....	3
Oxyde ferrique.....	2

112385 — *Système d'épaillage chimique des tissus de laine par la voie sèche.* — Delamare fils et Cie, 12, rue de Buffon, Elbeuf ; 21 avril.

L'épaillage est obtenu par l'intervention de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique en vapeur.

112452. — *Four à puddler « système Ed. Dælen ».* — Dælen, repr. par Ducomet, 20, rue des Petits-Hôtels ; 18 avril.

C'est un four mobile, qui comporte une sole ou cuve à ouverture latérale pour l'issue des scories ; elle oscille ou bascule sur deux galets entre les parois de maçonnerie. Quand la loupe est formée sur la sole, on la porte dans une chambre où passent les gaz de la combustion, puis on la retire et la travaille au pilon.

112459. — *Moyen de traiter les eaux contenant de l'ammoniaque, d'autres gaz ou essences pour en extraire les parties utiles.* — Knab, 202, avenue de Paris (Seine) ; 15 avril.

Ce brevet repose essentiellement sur l'extraction de l'ammoniaque des eaux ammoniacales au moyen de l'appareil à triple effet dans le vide, pour produire du sulfate d'ammoniaque, et

aussi sur l'extraction, à l'aide du même appareil modifié, des vapeurs ou essences volatiles.

112460. — *Perfectionnements au puddlage du fer et de l'acier.* — De Langlade, repr. par Armengaud aîné, 45, rue Saint-Sébastien ; 15 avril.

Ce mode de puddlage à la houille consiste en deux appareils spéciaux, ayant pour but de purifier les gaz pendant leur trajet du gazogène au four, et cela, au moyen d'un courant d'eau froide arrivant à la partie supérieure du tuyau de descente des gaz.

Pour prévenir toute explosion, le breveté adopte une disposition qui rappelle le principe de la lampe de Davy, en plaçant sur le parcours des gaz, avant leur entrée dans le four, une sorte de cloison constamment arrosée d'eau.

112462. — *Application de la glycérine et de l'acide tannique, sous la dénomination de « glycérolés » et de « glycérés de tannin » contre les incrustations calcaires des chaudières à vapeur.* — Millot, 88, rue du Commerce ; 15 avril.

112493. — *Perfectionnements dans la fabrication du blanc de céruse.* — Milner, repr. par Brandon, 13, rue Gaillon ; 19 avril.

La litharge bien pulvérisée est délayée dans une dissolution de chlorure alcalin, dans la proportion de 4 parties de litharge pour 1 partie de sel, dissous dans 16 parties d'eau. On agite pendant trois heures, et on obtient un oxychlorure de plomb insoluble, en suspension dans une solution de sel et de soude, résultant de la réaction. On introduit le tout dans un vase de plomb muni d'un agitateur et on y fait barbotter un courant d'acide carbonique, qui produit ainsi du carbonate de plomb.

112497. — *Matière tinctoriale dite « noir direct. »* — Rave, repr. par Desnos, 13, boulevard Saint-Martin ; 19 avril.

Cette matière est obtenue à l'aide d'une décoction de bois de campêche avec un sel ou mordant faisant virer le campêche au noir. Le précipité lavé est livré au commerce sous la forme de pâte.

112528. — *Procédés de préparation de l'écorce de pin d'Alep pour son emploi dans la tannerie et diverses autres applications.* — Jus, repr. par d'Aubréville, 22, rue de Trévise ; 20 avril.

Clichy.—Imprimerie Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnieres (973. 10-7).
Le Gérant : G. Masson.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

De la quercétagétine, principe colorant jaune de la fleur des tagètes (œillets d'inde), famille des synanthérées ; par MM. LATOUR et MAGNIER DE LA SOURCE.

Sous le nom de *quercétagétine*, nous désignons le principe immédiat jaune et cristallisé qui existe dans les fleurs des diverses variétés de tagètes, petite tribu des composées communément appelées œillets d'Inde.

C'est particulièrement dans la variété dite *Tagetes patula* que ce principe se trouve en abondance.

Notre but, en adoptant le nom de *quercétagétine*, a été de rappeler à la fois l'origine du produit et l'espèce chimique à laquelle il appartient.

La quercétagétine, à quelques différences près, possède en effet tous les caractères chimiques de la quercétine, matière qui existe, comme on le sait, soit à l'état libre dans les fleurs de certains végétaux, soit à l'état de conjugaison avec différents sucres, formant ainsi des glucosides auxquels on a donné des noms qui en rappellent l'origine : *quercitrin, rutine, mélétine, robinine, thuyine.*

Le point de départ de l'étude de la quercétine a été le travail de M. Chevreul sur le quercitrin, bois jaune dans lequel cet illustre chimiste découvrit un principe colorant neutre qu'il nomma quercitrin, et que Rigaud dédoubla en sucre et en un autre corps auquel il donna le nom de quercétine.

Ce dédoublement s'opère sous l'influence de l'eau et de l'acide sulfurique étendu, à la température de l'ébullition.

Hlasiwetz a démontré que le sucre ainsi obtenu est un iso-

mère de la dulcite, et il lui a donné le nom d'*isodulcite*, tout en conservant au principe coloré en jaune citron le nom de *quercétine*.

La découverte d'autres produits immédiats susceptibles d'éprouver ce dédoublement et de donner de la quercétine, a conduit Hlasiwetz et ses collaborateurs à admettre qu'il fallait ranger ces produits dans le même groupe en leur attribuant le nom de *quercitrins*, ne différant du quercitrin découvert par M. Chevreul que par la nature du sucre obtenu, et dont il importait de bien caractériser les propriétés.

Tout récemment, en 1876 (1), un chimiste anglais, M. Lœwe, reprenant l'étude du quercitrin, a cherché à opérer son dédoublement sans faire intervenir l'acide sulfurique dilué. A cet effet, il a maintenu dans des tubes scellés à la température de 110°, et pendant 12 jours, du quercitrin et de l'eau. M. Lœwe a obtenu de la quercétine sans traces de sucre.

Cette expérience mérite d'être répétée, car elle trouble les idées acquises sur les quercitrins, ou bien il faudrait admettre que l'isodulcite a subi une transformation qui a échappé à l'auteur de cette intéressante étude.

Nous avons dit que Hlasiwetz considérait les produits immédiats susceptibles de se dédoubler en quercétine en sucre, comme des produits identiques différant seulement par la nature du sucre; nous sommes tentés d'ajouter que les quercétines présentent également des différences notables, quoique conservant les propriétés fondamentales de la quercétine du quercitrin extrait du bois de quercitron, et qui a été prise pour type.

La quercétagétine, dont nous allons décrire la préparation, semble confirmer cette manière de voir.

On a constaté la présence de la quercétine libre dans quelques fleurs; mais s'est-on bien assuré que la forme cristalline, la solubilité dans l'alcool à 60° et 85° sont identiques? Nous devons dire que, pour mieux étudier la quercétagétine, nous avons préparé la quercétine du bois de quercitron par le dédoublement du quercitrin bien purifié, ainsi que de la quercétine de la rutine, et nous avons reconnu que ces quercétines diffèrent notablement dans leurs propriétés physiques : leur solubilité dans l'alcool à 60° bouillant est également différente.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXVI, p. 217-218.

Quercétagétine. *Sa préparation.* — Avant d'arrêter une marche méthodique pour la préparation du produit, il importait de s'assurer si la fleur des *tagetes* renfermait du quercitrin ou un principe analogue ; pour atteindre ce but, nous avons traité la fleur sèche et réduite en poudre du *Tagetes patula* par l'eau d'abord, afin de dissoudre les principes olubles dans ce véhicules ; nous y avons constaté une matière colorante rouge, du sucre, une matière colorante jaune, incristallisable et non dédoublable par les acides, des sels, du citrate de potasse, de la pectine. La poudre épuisée par l'eau a été séchée, pulvérisée de nouveau, traitée dans l'appareil de Payen par le sulfure de carbone, pour isoler la cire qui existe en forte proportion dans cette fleur. La liqueur sulfo-carbonique a été distillée, et le résidu examiné n'a donné qu'une cire fortement colorée en jaune orangé sans traces de principes cristallisés.

Après ce traitement, la poudre, séchée de nouveau et pulvérisée, a été épuisée par l'éther anhydre ; la liqueur éthérée distillée a donné un résidu jaune cristallisé retenant des traces de cire, qu'on lui enlève par un traitement chloroformique. Ces cristaux purifiés ont été dissous dans l'alcool à 85 centièmes ; la solution alcoolique a été précipitée par l'eau ; la poudre cristalline recueillie sur un filtre, séchée et redissoute dans l'alcool à 60 centièmes bouillant, a laissé déposer des cristaux abondants et très-nets. Nous avons constaté que le principe colorant jaune existait encore en grande proportion dans la poudre épuisée par l'éther.

Aussi, nous avons traité la poudre par l'alcool à 85 centièmes bouillant ; la liqueur alcoolique précipitée par l'eau a donné une assez grande quantité d'un précipité coloré en jaune verdâtre, mélangé de quercétagétine, d'une petite quantité de cire et d'une résine rougeâtre. Nous avons cru un instant que ce précipité jaune verdâtre constituait un produit immédiat défini analogue au quercitrin, mais nous avons pu nous convaincre que c'était un mélange composé des éléments que nous indiquons plus haut.

Les cristaux bien purifiés nous ont donné une solution alcoolique dans laquelle nous avons constaté tous les caractères de la quercétine ; les ayant dissous dans l'acide acétique à 10° bouillant, additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique étendu, nous n'avons pu opérer leur dédoublement en sucre et en un nouveau produit ; la liqueur acétique refroidie a laissé déposer les cristaux inaltérés de quercétagétine.

Cette première recherche nous a donné la marche à suivre pour opérer sur une quantité plus considérable de fleurs sèches et réduites en poudre, soit 1 kilogramme.

La poudre est placée dans un appareil à déplacement et épuisée par l'alcool à 85 centièmes ; les liqueurs alcooliques réunies, on ajoute de l'eau, un cinquième environ du volume total, on distille, et après avoir retiré les quatre cinquièmes de l'alcool, on jette le résidu restant dans la cucurbite, et encore chaud, sur une toile préalablement mouillée ; le résidu vert et pulvérulent est lavé à l'eau bouillante, ce lavage est long ; lorsqu'il est terminé, on place la toile et le résidu sur des plaques de plâtre ou sur des briques, et on l'expose dans une étuve modérément chauffée, afin de ne pas liquéfier la cire qui y existe dans de fortes proportions.

A l'état sec, ce produit est jaune verdâtre, il est plus dense que l'eau, sa composition est complexe : c'est un mélange de cire, de résine et de quercétagétine.

Pour effectuer la séparation de ces divers principes, on mélange ce résidu avec quatre fois son poids de sable quartzeux lavé et sec, et on le traite par le sulfure de carbone dans un appareil à distillation continue ; la benzine et le chloroforme peuvent être employés ; ce dernier dissolvant, si ce n'était son prix élevé, se prête très-bien à ce traitement. La marche de l'opération est très-régulière.

Lorsque les dissolvants passent sur la poudre sans se colorer, on retire la poudre de l'appareil, on la sèche et on la traite par l'alcool bouillant ; à la liqueur on ajoute une petite quantité de charbon animal lavé et l'on filtre ; on précipite la liqueur alcoolique par l'eau distillée ; la quercétagétine se précipite, on recueille ce précipité sur un filtre ; après dessiccation, on le redissout de nouveau dans l'alcool à 85 centièmes bouillant, on ajoute une nouvelle quantité de charbon, on filtre bouillant et l'on fait évaporer la liqueur alcoolique dans une capsule de porcelaine, en ajoutant peu à peu de l'eau distillée ; lorsque les quatre cinquièmes de l'alcool sont évaporés, il se forme un volumineux précipité que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau distillée bouillante ; ce précipité est rapidement essoré sur du papier à filtrer, puis redissous dans 4 à 5 parties d'alcool à 60 centièmes bouillant ; par le refroidissement, il se sépare une grande quantité de cristaux jaunes. On sépare finalement les

cristaux de la liqueur alcoolique, abandonnée au repos pendant 24 heures.

Si l'on précipitait les eaux-mères par l'eau, on pourrait encore recueillir de la quercétagétine, mais moins pure.

Le traitement par le charbon est indispensable; c'est le seul moyen d'obtenir la quercétagétine dans un état de pureté aussi parfaite que possible; cet état est caractérisé par l'absence absolue de la zone rougeâtre que l'on remarque sur les bords de la capsule pendant l'évaporation d'une solution alcoolique de quercétagétine qui n'est pas pure.

Si l'on compare les réactions de la quercétagétine en solution alcoolique avec celles de la quercétine obtenue par dédoublement du quercitrin, extrait du bois de quercitron, on constate qu'elles sont identiques; mais la forme cristalline des deux produits est très-différente, la solubilité dans l'alcool à 60 centièmes bouillant n'est pas la même, et tandis que la quercétine ne cristallise pas dans l'alcool à 85 centièmes, la quercétagétine se dépose sous forme de cristaux feutrés, très-nets, d'une solution alcoolique bouillante.

La quercétagétine, soumise à l'action d'une température de 100°, perd 11,42 % d'eau de cristallisation.

A 120° et à 200°, la perte n'augmente pas; la quercétagétine perd donc à 100° la totalité de son eau d'hydratation. Il en est de même de la quercétine du quercitrin lorsqu'elle est parfaitement pure.

Composition.—La quercétagétine parfaitement pure et sèche a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^{27}H^{22}O^{13}$.

	Expériences.			Théorie pour $C^{27}H^{22}O^{13}$.
	I.	II.	III.	
C.....	= 58,34	58,25	58,45	C..... = 58,50
H.....	= 4,05	4,00	4,03	H..... = 3,97
O.....	= 37,61	37,75	37,52	O..... = 37,53

L'eau de cristallisation (11,42 % du poids des cristaux hydratés) correspond à 4 molécules. La théorie exige en effet 11,53 % pour la formule $C^{27}H^{22}O^{13}+{}^{4}H^{2}O$.

En comparant la première formule assignée par Hlasiwetz à la quercétine ($C^{27}H^{18}O^{12}$) avec celle de la quercétagétine, on voit que cette dernière diffère de la quercétine par $H^{2}O+H^{2}$.

La molécule d'eau dont il s'agit ici, ne pouvant être chassée même à 200°, fait bien d'ailleurs partie intégrante de la quercétagétine. Quant à l'hydrogène (H^2), nous ne pensons pas qu'il existe réellement en excès : la différence des deux formules nous paraît plutôt devoir être attribuée à ce que la formule $C^{27}H^{18}O^{12}$, adoptée par Hlasiwetz, ne rend pas compte de la totalité de l'hydrogène trouvé à l'analyse de la quercétine.

Les nombres C=60H=3,90 (1) ; se rapprochent en effet davantage de ceux qu'exige la formule $C^{27}H^{20}O^{12}$, c'est-à-dire la formule de Hlasiwetz augmentée de H^2.

Il importait dès lors de vérifier la formule de la quercétine.

Nous avons préparé à cet effet la quercétine par le dédoublement du quercitrin, traité lui-même au préalable par le chloroforme afin de le purifier des matières grasses dont la présence aurait pu occasionner des erreurs notables. Cette quercétine, absolument pure et desséchée à 200°, nous a donné à l'analyse :

Expérience.	Théorie pour $C^{27}H^{20}O^{12}$	Théorie pour $C^{27}H^{18}O^{12}$
C.... = 60,10	C..... = 60,44	C..... = 60,67
H.... = 3,80	H..... = 3,73	H..... = 3,37
O.... = 36,10	O..... = 35,83	O..... = 35,96

La formule $C^{27}H^{20}O^{12}$ nous paraît donc devoir être adoptée.

Dans cette hypothèse, la quercétagétine diffère de la quercétine du quercétrin par H^2O, et cette différence confirme l'opinion de Hlasiwetz sur la non identité des diverses quercétines étudiées par les chimistes.

Sur un phénol diatomique du xylène; par M. Ch. GUNDELACH.

J'ai commencé il y a quelque temps l'étude des phénols diatomiques du xylène ; ayant été obligé d'interrompre ce travail, je n'ai pas encore pu le terminer, mais je veux, dès à présent, faire connaître les résultats auxquels je suis arrivé.

Le chloroxylène-sulfite de potasse est le corps qui m'a servi de point de départ pour ces recherches ; ce sel avait déjà été obtenu par M. Vogt (2), mais la quantité d'eau de cristallisation de ce composé n'étant pas encore connue, je l'ai déterminée et j'ai également tâché de voir si l'on pouvait séparer les différents sels qui se forment lorsqu'on emploie le xylène du goudron de houille.

(1) *Dictionnaire de chimie pure et appliquée de M. Wurtz*, t. II, p. 129.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 221.

Le xylène chloré a été préparé en faisant agir le chlore sur du xylène du goudron de houille, passant à la distillation de 138 à 141°, additionné de 5 % de son poids d'iode; le xylène chloré, ainsi obtenu, a été fractionné quatre fois de suite, en prenant comme xylène monochloré ce qui passait de 180 à 189°.

Pour transformer le xylène monochloré en acide chloroxylène-sulfureux et pour transformer le chloroxylène-sulfite de potasse en phénol diatomique, j'ai suivi la méthode indiquée par MM. Vogt et Henninger pour la synthèse de l'orcine.

On chauffe au bain-marie le xylène monochloré avec deux fois son poids d'un mélange formé de parties égales d'acide sulfurique fumant et d'acide sulfurique à 66°; au bout de quelques heures, le xylène chloré disparaît complétement; on verse alors le produit de la réaction dans beaucoup d'eau et on sature l'acide sulfurique libre par du carbonate de baryte; on filtre, on porte à l'ébullition et on neutralise les acides sulfoconjoncués par une solution d'eau de baryte; on filtre de nouveau, si cela est nécessaire, et l'on évapore.

Lorsque la solution est arrivée à un certain degré de concentration, il se dépose un sel de baryte formé en majeure partie de grandes lamelles; en concentrant la solution davantage, on obtient un mélange de sels qui sont formés en plus grande partie de petits grains. Les sels de potasse des acides chloroxylène-sulfureux cristallisant mieux que les sels de baryte, je n'ai pas cherché à obtenir un sel de baryte homogène, et j'ai transformé les sels de baryte en sels de potasse au moyen du sulfate de potasse. On sépare par filtration le sulfate de baryte et l'on évapore. Lorsque la solution est suffisamment concentrée, il se dépose par le refroidissement un sel formé d'aiguilles nacrées qu'il suffit de faire cristalliser trois ou quatre fois dans l'eau, en comprimant fortement les cristaux après chaque cristallisation, pour l'obtenir à l'état de pureté. Ce sel est celui qui forme la plus grande partie du mélange des chloroxylène-sulfites; il doit donc dériver de l'isoxylène, et possède en effet la même composition que le sel de potasse obtenu en partant d'un xylène traité préalablement par l'acide nitrique étendu; on peut, par conséquent, le nommer isochloroxylène-sulfite de potasse.

L'*isochloroxylène-sulfite de potasse* répond à la formule $C^8H^8Cl\,SO^3K+H^2O$; il est très-soluble dans l'eau; vu au microscope, il se présente sous la forme d'aiguilles nacrées qui ren-

ferment 1 molécule d'eau éliminable à 100°. Une chaleur de 200° n'altère pas ce sel.

I. 0,5345 de sel cristallisé ont perdu à 100° 0,036 H^2O.
II. 0,523 de sel cristallisé ont perdu à 100° 0,035 H^2O
III. 0,5015 de sel sec ont fourni 0,1665 SO^4K^2;
IV. 0,4935 de sel sec ont fourni 0,1635 SO^4K^2,

soit en centièmes :

		Trouvé.	
	$C^8H^8ClSO^3K+H^2O$	I	II
$H^2O=$	6,50	6,73	6,69
		Trouvé.	
	$C^8H^8ClSO^3K$	III	IV
$K=$	15,12	14,89	14,87

En concentrant davantage la solution d'où le sel de potasse décrit plus haut a cristallisé le premier, on obtient un mélange de plusieurs sels de potasse, dérivant probablement du paraxylène que renferme l'isoxylène du goudron de houille et peut-être d'autres sels de potasse dérivant de l'isoxylène. Le dosage de l'eau de cristallisation n'a pas donné des nombres correspondant à un sel homogène; mais le dosage de la potasse prouve que c'est bien un mélange de chloroxylène-sulfites.

0,49 de sel sec ont fourni 0,1645 SO^4K^2,

soit en centièmes :

	$C^8H^8ClSO^3K$	Trouvé.
$K=$	15,12	15,06;

Dans une préparation de chloroxylène-sulfite de potasse, faite sur une petite quantité de xylène du goudron de houille traité préalablement par l'acide nitrique faible, j'ai obtenu un sel répondant également à la formule $C^8H^8Cl\ SO^3K+H^2O$, et de même forme cristalline que l'isochloroxylène-sulfite décrit plus haut. La préparation de ce sel n'a pas été faite avec une quantité de xylène assez considérable pour qu'on ait pu rechercher si les eaux-mères renfermaient d'autres sels. Je me propose de faire cette étude ultérieurement.

En résumé, on voit qu'en préparant le chloroxylène-sulfite de potasse au moyen du xylène du goudron de houille ordinaire, ou en partant de ce même xylène traité préalablement par l'acide nitrique faible, on obtient, comme produit principal de la réaction, un sel de la formule $C^8H^8ClSO^3K+H^2O$, dérivant de l'isoxylène,

e l'on peut séparer des autres sels de potasse par une série istallisations.

tion de la potasse sur l'isochloroxylène-sulfite de potasse.— ıloroxylène-sulfite de potasse, soumis à l'action de la potasse sion se transforme en partie, comme l'a démontré M. Vogt, ide crésotique, mais outre cet acide, il se forme un phénol nique en plus ou moins grande quantité, suivant la tempé- e à laquelle on opère.

mélange une partie du sel de potasse avec deux fois son de potasse caustique, on ajoute un peu d'eau et l'on chauffe une capsule en argent; vers 230°, il commence à se dégager ydrogène; à 250°, le dégagement d'hydrogène devient net; rête alors de suite l'opération, on verse le produit de la on dans de l'eau chaude et on sursature par l'acide chlorhy- e; on laisse refroidir, on filtre pour séparer les matières onneuses qui se sont précipitées, on agite la solution avec benzine pour enlever l'acide crésotique formé dans la réac- t on épuise par l'éther pour enlever le phénol.

solution éthérée, soumise à la distillation, laisse un résidu qui renferme le phénol diatomique. On reprend ce résidu par de l'eau qui sépare encore des matières insolubles; on re la solution aqueuse ainsi obtenue jusqu'à consistance euse, et on continue l'évaporation dans le vide; on obtient un sirop brun que l'on reprend plusieurs fois par l'éther n filtrant chaque fois la solution pour séparer les matières bles, et en évaporant ensuite l'éther; puis on soumet le it ainsi purifié à la distillation dans le vide; vers 200° il un liquide jaunâtre très-épais; on reprend cette matière euse par l'eau, on filtre et on évapore dans le vide; on ıt ainsi une masse cristalline brune que l'on reprend par un alcool faible et on évapore de nouveau dans le vide; lorsque ıtion est suffisamment concentrée, il se dépose des cristaux ment colorés en jaune. Pour purifier ces cristaux davan- il suffirait de les faire recristalliser dans l'alcool faible, l est essentiel, pour arriver à obtenir des cristaux complé- t blancs, d'opérer sur une quantité de phénol assez consi- le pour ne pas être obligé de concentrer la solution trop ıent, sans quoi il se dépose avec le phénol une matière ré- se dont il est impossible de le débarrasser. La quantité de l que j'ai obtenue ne m'a pas permis de purifier ces cris-

taux davantage, mais connaissant maintenant la manière de les obtenir à l'état de pureté, je me propose de les préparer en quantité plus considérable afin de les soumettre à l'analyse.

Le corps, obtenu comme il a été dit, se présente, vu au microscope, sous la forme de petits prismes; il est assez soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il ne fond complétement que vers 120°.

Si l'on ajoute à la solution de cette substance une goutte d'hypochlorite de chaux, on obtient une belle coloration rouge, qui passe au jaune au bout de quelque temps; le perchlorure de fer produit une coloration rougeâtre; enfin l'ammoniaque donne avec la solution de cette substance une coloration rouge qui devient plus foncée après un contact prolongé.

Ces réactions sont semblables à celles qui sont indiquées pour la béta-orcine, cependant elles ne sont pas suffisantes pour permettre de considérer ces deux substances comme identiques, mais si l'on compare le mode de formation du corps décrit précédemment aux réactions qui permettent d'obtenir l'orcine au moyen du chlorocrésylsulfite de potasse, on peut considérer dès à présent ce corps comme un phénol diatomique du xylène, et lui attribuer la formule $C^8H^{10}O^2$.

6 octobre 1877.

Société chimique russe. — Séance du 5/17 mai 1877. — Correspondance russe; par Mlle J. LERMONTOFF.

M. Boutlerow annonce au nom de M. Gustavson que l'action d'un excès de brome, en présence du bromure d'aluminium, sur le cymène (obtenu avec le camphre), bouillant à 174-175°, donne lieu à la formation du toluène pentabromé et du bromure d'isopropyle. La réaction, qui a lieu à 0°, peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^{10}H^{14}+5Br^2=4BrH+C^3H^7Br+C^7H^3Br^5,$$

et présente le cas où, à une température relativement basse, un hydrocarbure aromatique se scinde avec formation d'un corps de la série grasse. La réaction est très-nette : il ne se forme point de produits secondaires. Les rendements de $C^7H^3Br^5$ et de C^3H^7Br sont à peu près quantitativement ceux qu'exige l'équation citée plus haut. Le toluène pentabromé obtenu est fusible à 282-288°: le bromure d'isopropyle bout à 60-63°.

a formation du bromure d'isopropyle dans cette réaction peut r deux interprétations. En premier lieu on peut supposer que mène employé dans la réaction possède la constitution de propyltoluène, et que l'action du brome en présence du bro- e d'aluminium produit une décomposition de cet hydrocarbure romure d'isopropyle et toluène pentabromé. En second lieu, t possible que le bromure d'isopropyle se forme par l'addition acide bromhydrique au propylène, qui se produit pendant la tion même, d'après les équations suivantes :

1) $C^{10}H^{14}+5Br^2=C^7H^3Br^5+5HBr+C^3H^6$,
2) $C^3H^6+5BrH=C^3H^7Br+4BrH$.

auteur penche pour la dernière explication, qu'il se propose stifier en étendant ses recherches aux divers cymènes et terpènes.

. Boutlerow communique au nom de M. Gustavson quelques ils sur la préparation du toluène pentabromé formé par l'action rome sur le toluène en présence du bromure d'aluminium. Le ne et le toluène doivent être employés dans la proportion de à 5 Br^2, en ayant soin de prendre un léger excès de brome. éaction est très-nette et peut même être recommandée comme ode de préparation de l'acide bromhydrique sec. Le toluène naturellement être remplacé par la benzine. Le toluène abromé, cristallisé dans la benzine, où il se dissout très- ement, se présente sous la forme de longues aiguilles très- les fusibles à 282-283°. Le dosage de brome dans ces cris- a fourni des résultats satisfaisants.

. Boutlerow fait connaître les résultats des recherches faites MM. Flavitsky et Kriloff sur les différents valérylènes obte- avec l'alcool amylique de fermentation. Le dérivé bromé amylène (p. d'ébullition 25°) donne naissance, par l'action de tasse alcoolique, à un valérylène C^5H^8 qui bout à 28-30°. Ce ier hydrocarbure est susceptible de former un dérivé cui- x ainsi qu'un dérivé argentique ; ce dernier a pour formule Ag. D'après ses produits d'oxydation ainsi que d'après son de formation, cet hydrocarbure est un isopropylacétylène ; t être identique avec le valérylène de Bruylants (p. d'ébulli- = 35°).

bromure de triméthyléthylène fournit dans les mêmes con- ns de l'amylène monobromé et une petite quantité d'un

hydrocarbure très-volatil, qui n'est pas susceptible de former des composés cuivreux et argentique. Ce valérylène bout à 34°, tandis que le valérylène de Reboul bout à 10° plus haut (44°). Ces recherches ne sont pas encore terminées.

M. Borodine fait part de quelques modifications de son appareil pour le dosage de l'urée dans l'urine. Il annonce en outre, au nom de M. Sokoloff, que l'oxydation des différents organes d'un cadavre ne produit jamais une décomposition complète des matières organiques et que ces substances retiennent toujours une partie du poison minéral non volatil. Pour le dosage de ce dernier, l'auteur propose d'évaporer à sec la masse liquide transparente que l'on obtient après avoir traité les différentes parties des intestins par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, et de faire rougir le résidu dans un creuset, en ajoutant une petite quantité de salpêtre au lieu de chlorate de potassium.

Cette méthode a été employée pour le dosage des poisons dans des cas d'empoisonnement par le zinc, le cuivre et le plomb.

M. Menschouskine annonce au nom de M. Orlovsky, que ce dernier a obtenu l'acide éthényl-tricarbonique $C^2H^3(COOH)^3$, intermédiaire entre l'acide méthintricarbonique $CH(COOH)^3$ préparé par Pfankuch, et l'acide allyltricarbonique $C^3H^5((COOH)^3$ de Simpson. Le nouvel acide est obtenu en partant de l'acide succinique monobromé et transformant ce dernier en cyanure correspondant. La formation de l'acide éthényle-tricarbonique par l'action de la potasse a lieu selon l'équation suivante :

$$C^2H^3(CAz)(COOH)^2+3KHO=AzH^3+H^2O+C^2H^3(COOK)^3.$$

Les propriétés de l'acide ainsi obtenu n'ont point encore été constatées avec précision, mais l'analyse du sel d'argent a fourni des résultats précis. En faisant agir le brome sur l'acide succinique, on obtient outre l'acide succinique monobromé et comme produits secondaires de la réaction, un composé bromé de la formule C^2HBr^5 fusible à 51° et des bromures de la formule $C^2H^2Br^2$ et $C^2H^2Br^4$.

L'auteur espère pouvoir obtenir le même acide éthényle-tricarbonique en partant du bromure d'éthylène bromé $C^2H^3Br^3$, après y avoir remplacé les trois atomes de brome par le groupe CAz. De plus il se propose de remplacer le brome du bromure d'éthy-

lène bromé par le groupe hydroxyle et obtenir peut-être ainsi un nouvel alcool triatomique, homologue inférieur de la glycérine.

Jusqu'à présent l'auteur a seulement constaté que l'action du cyanure d'argent sur le bromure d'éthylène bromé donne naissance à un produit ayant pour formule $C^2H^3(CAz)^3.3AgCy$. Ce composé cristallise en lamelles nacrées; chauffé, il se décompose avec séparation d'argent métallique. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther avec séparation de cyanure d'argent, et formation d'un liquide très-épais, susceptible de cristalliser. Les cristaux ainsi obtenus sont fusibles à 42° et constituent probablement le tricyanure $C^2H^3(CAz)^3$.

M. Markowniкoff communique les résulfats de ses recherches sur la formation de l'anhydride pyrotartrique normal, recherches entreprises dans le but de constater s'il existe une relation entre la position réciproque des groupes carboxyliques dans les différents acides isomères et la formation des anhydrides correspondants.

La formation de l'anhydride pyrotartrique a d'abord été tentée par la simple distillation de l'acide pyrotartrique normal. Ce dernier passe à la distillation à une température de 282-285°. Le produit de la distillation, fusible entre 80-85° a fourni à l'analyse des nombres répondant à peu près à la formule

$$\left.\begin{matrix} C^3H^6CO.O.CO \\ C^3H^6(COOH)^2 \end{matrix}\right\} = 2C^3H^6(COOH)^2 - H^2O$$

C'est un mélange d'acide et d'anhydride.

La distillation de l'acide pyrotartrique avec l'anhydride phosphorique n'a pas fourni de meilleurs résultats.

L'anhydride pyrotartrique normal se forme par l'action d'une solution éthérée de chlorure d'acétyle sur le sel d'argent de l'acide pyrotartrique normal.

La réaction s'établit à la température ordinaire, mais peut être hâtée par l'action de la chaleur. Après la distillation de l'éther, on obtient un liquide fortement acide qui bout entre 250 en 287°.

Les dernières portions du produit distillé consistent en anhydride pyrotartrique normal presque pur. Pour le purifier définitivement, il faut le faire cristalliser dans l'éther chaud. Les cristaux d'anhydride ainsi obtenus ont la propriété de retenir différentes substances. Ainsi, même après avoir été séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ils retiennent une petite quantité

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Volatilisation des liquides dans les gaz ; par M. W. KIRCHMAN (1).

L'auteur a fait l'observation que la volatilisation de certains corps volatils est retardée ou empêchée dans une atmosphère d'acide carbonique ; pour d'autres composés, leur volatilité est augmentée. Le camphre ne se volatilise presque pas dans l'acide carbonique ; il en est de même du chloroforme, du sulfure de carbone, etc. L'éther, les alcools méthylique, éthylique et amylique, ainsi que l'eau, sont plus volatils dans l'acide carbonique que dans l'air.

Si l'on dirige un courant rapide de CO^2 sec à travers de l'éther, les parois extérieures du vase se recouvrent d'une couche de glace, ce qui n'a pas lieu dans les mêmes conditions avec un courant d'air. De l'alcool éthéré est rapidement privé d'éther par un courant de gaz carbonique. On enlève de même facilement l'alcool ou l'eau à un mélange de térébenthine et d'alcool ou l'eau.

En général, le gaz carbonique sec fournit un excellent moyen pour débarrasser les huiles essentielles de l'eau qui les accompagnent dans leur extraction.

Sur la décomposition de l'alun cristallisé, fondu à 100° dans des tubes scellés ; par M. Al. NAUMANN (2).

Si l'on chauffe à 100° des cristaux d'alun dans des tubes scellés, il se produit une décomposition provoquée par la séparation du sel en eau et sel anhydre. La partie aqueuse laisse déposer au bout d'un certain temps une combinaison basique de sulfate d'alu-

(1) *Archiv fur Pharmacie*, t. IX, p. 423.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 456.

minium et de potassium dont la quantité augmente avec le tem de chauffe ; c'est-à-dire que la décomposition a lieu comme ce de la solution d'alun (*Voy.* t. XXVI, p. 456). Cette déco position s'effectue déjà, mais en petite proportion, à la tem rature de 78°.

Recherches sur les spectres des métaux à la base des flam par M. GOUY (1).

L'auteur fait arriver dans le cône inférieur de la lampe Bun les solutions métalliques pulvérisées par un jet d'air compri A cet effet, l'air chargé de poussière liquide se rend dans régulateur où arrive aussi le gaz d'éclairage et d'où sort un lange à composition constante. Ce mélange se rend dans lampe formée par un tube vertical de 19 millimètres de diam et coiffé d'une toile métallique. Examinée au spectroscop flamme ainsi produite montre deux spectres l'un au-dessu l'autre; l'inférieur est produit par la lumière de la surface bl l'autre est produit par la flamme proprement dite. La prem présente les raies du carbone lorsque l'air ne renferme pa solution métallique en suspension.

Si l'on pulvérise une solution de chlorure de lithium, le sp supérieur montre une raie rouge très-vive et une faible raie l'orangé ; le spectre inférieur montre une raie bleue (spectre électrique), qui se termine à la même hauteur qu raies du carbone et manque dans le spectre supérieur.

L'examen des spectres de la plupart des métaux, spe décrits par l'auteur, fait voir que la flamme donne, sur une petite hauteur, un spectre qui se rapproche du spectre élect du même métal.

CHIMIE MINÉRALE.

Expériences de cours sur la synthèse de l'eau ; par M. J. PICCARD (2).

L'appareil se compose d'un tube de platine en Y, les gaz hy gène et oxygène secs arrivent, convenablement réglés, dan

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 231.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 180.

deux branches de la fourche qui est chauffée au point de jonction avec la grande branche, à l'aide d'une lampe à alcool qu'on éloigne dès que la combustion intérieure a commencé. Cette combustion se poursuit dans tout le parcours du tube, qui se trouve ainsi porté à l'incandescence, de sorte que l'expérience est frappante, surtout dans l'obscurité. La longue branche est reliée à un serpentin refroidi qui condense l'eau.

Solubilité du gypse dans l'eau et dans quelques solutions salines; par M. J. HAVER-DROEZE (1).

Après avoir rappelé les résultats obtenus par divers savants sur la solubilité du gypse ou sulfate calcique hydraté dans l'eau, l'auteur expose la marche qu'il a suivie lui-même pour déterminer cette solubilité. Ses résultats se rapprochent beaucoup de ceux obtenus par M. Marignac; ils n'en diffèrent un peu que pour les températures de 19°,5 à 38° et par le maximum de solubilité que l'auteur a trouvé situé un peu plus haut que M. Marignac. Voici les quantités d'eau nécessaires pour dissoudre 1 gramme de gypse (SO^4Ca+2H^2O). Les chiffres indiqués pour les températures de 0 à 35° sont ceux de l'auteur; ceux de 40 à 100° sont ceux de M. Marignac. Le maximum de solubilité est entre 35 et 40° (d'après M. Marignac ce maximum est situé entre 32 et 41°).

T.	Eau.	T.	Eau.	T.	Eau.
0°	415 p	35°	359 p	70°	387 p
5	412	40	369	75	395
10	407	45	372	80	401
15	398	50	374	85	415
20	371	55	375	90	427
25	365	60	377	95	440
30	361	65	381	100	455

L'auteur pense que les déterminations de M. Poggiale ont été effectuées sur des solutions sursaturées et celles de M. Church et de M. Cossa sur des solutions incomplétement saturées.

Solubilité dans les solutions salines. — M. Vogel a montré que la présence du sel ammoniac et du salpêtre augmente la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 330 à 343.

solubilité du gypse ; M. Mène a constaté le même fait pour la présence des sels ammoniacaux, et M. Lecoq de Boisbaudran, pour celle du chlorure de sodium et de l'acide chlorhydrique.

Nous réunissons dans le tableau ci-dessous les principaux résultats de l'auteur, en indiquant seulement la quantité de solution saline nécessaire pour dissoudre 1 gramme de gypse, à la température ordinaire (8 à 13°).

Solution saline.	Solubilité	Solution saline.	Solubilité.
AzH^4Cl	93cc	AzO^3K	68 à 94cc
NaCl	147	$SO^4(AzH^4)^2$	327
KCl	162	SO^4Na^2	398
$MgCl^2$	146	SO^4K^2	2325
$AzO^3(AzH^4)$	320	SO^4Mg	insol.
Id. sat. au $^1/_{4,5}$	54	Id. au $^1/_{10}$	1162cc
AzO^3Na	92		

Remarques. — Pour le nitrate d'ammoniaque, on voit que la solubilité du gypse n'est augmentée d'une manière considérable que lorsque la solution du nitrate n'est pas concentrée. Pour les sulfates de Am et Na, ils n'angmentent que peu ou point la solubilité du gypse ; la présence de SO^4K^2 la diminue considérablement, par suite de la formation, sans doute, d'un sulfate double insoluble. Enfin le gypse est tout à fait insoluble dans une solution, même assez étendue, de SO^4Mg.

Si l'on ajoute une solution de sulfate de potassium à une dissolution de chlorure de potassium saturée de gypse, on obtient un précipité cristallin qui est un sel triple pouvant être représenté sensiblement par la formule $SO^4Ca.SO^4K^2.2KCl+H^2O$.

Purification de l'hydrogène pour les opérations analytiques ;
par **M. Eug. SCHOBIG** (1).

L'hydrogène dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc renferme, comme on sait, généralement de l'hydrogène arsénié, de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène phosphoré, des hydrogènes carbonés et quelquefois aussi de l'hydrogène antimonié. L'auteur a reconnu que toutes ces impuretés, qui peuvent troubler les résultats des analyses dans lesquelles on fait intervenir l'hydrogène, peuvent être détruites par une solution de permanganate de potassium.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. XIV, p. 289.

Hydrogène arsénié. — Ce gaz est ordinairement enlevé à l'hydrogène, par le passage à travers une solution de sulfate de cuivre ou d'azotate d'argent ; mais, d'après l'auteur, il faut faire barboter le gaz à travers trois flacons laveurs contenant ces sels, pour retenir tout l'hydrogène arsénié. En employant une solution saturée de permanganate de potassium neutre ou acide, un seul flacon laveur suffit, et le gaz qui l'a traversé n'exerce pas sur une solution d'azotate d'argent la réaction caractéristique de l'hydrogène arsénié ; en outre, il ne fournit pas de taches ou d'anneaux d'arsenic. L'expérience avait été prolongée durant une heure, avec de l'hydrogène fortement arsénié. La solution de permanganate renfermait de l'acide arsénique et pas d'acide arsénieux. L'auteur représente la réaction par l'équation :

$$10AsH^3+16MnO^4K = 5AsO^4K^3+AsO^4MnK+2(AsO^4)^2Mn^3 \\ +9Mn(OH)^2+6H^2O.$$

Peut-être cette réaction pourra-t-elle être utilisée pour la recherche médico-légale de l'arsenic.

Hydrogène antimoiné. — Il est retenu avec la même facilité que l'hydrogène arsénié par le permanganate. La réaction peut s'exprimer par les deux équations :

$$5SbH^3+8MnO^4K+2H^2O = 5SbO^3K+3KHO+8Mn(OH)^2$$
$$10SbH^3+12MnO^4K+3H^2O = 5Sb^2O^3+12KHO+12Mn(OH)^2$$

Hydrogène phosphoré. — Ce gaz est de même retenu et oxydé par le permanganate, avec formation de phosphates, conformément à une équation semblable à celle exprimée pour l'hydrogène arsénié.

Hydrogène carboné. — De l'hydrogène produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur la fonte, et par conséquent, très-chargé d'hydrocarbures, se trouve complétement privé de ces derniers après son passage à travers le permanganate (flacon laveur contenant la solution de permanganate sur une hauteur de 10 centimètres). Le gaz d'éclairage lui-même, barbottant lentement à travers le flacon laveur, se trouve exempt de carbone.

Hydrogène sulfuré. — Comme on pouvait le prévoir, ce gaz est facilement retenu par le permanganate. Cependant, il est bon que la solution de ce sel soit rendue alcaline. On peut du reste retenir l'hydrogène sulfuré à l'aide d'une lessive de soude.

En résumé, on obtient facilement de l'hydrogène *pur* en le fai-

sant passer à travers une solution concentrée de permanganate, puis à travers de la soude et, finalement, pour le dessécher, à travers de l'acide sulfurique.

L'hydrogène pur, en contact avec la solution de permanganate, est absorbé en petite quantité, ainsi que le montre le tableau ci-dessous. Un volume donné d'hydrogène était mis en contact pendant trois jours dans des tubes gradués avec une solution de permanganate. L'absorption est exprimée en centimètres cubes par heure.

	1er jour.	2e jour.	3e jour.
Permanganate acide....	0cc,07	0cc,16	0cc,6
— alcalin..	0 ,10	0 ,08	0 ,17
— neutre..	0 ,27	0 ,30	0 ,22

Enfin, l'auteur a reconnu que l'hydrogène *pur* réduit la solution de nitrate d'argent dans l'obscurité, à l'abri des poussières. Avec des solutions étendues, l'argent se dépose à l'état pulvérulent; avec des solutions concentrées, il forme un miroir métallique.

Action de l'acide azotique sur le sulfure de mercure:
par **M. Fr. GRAMP** (1).

D'après Barfoed, le sulfure noir de mercure est transformé, par l'ébullition avec de l'acide azotique de 1,52 de densité, en une combinaison blanche de nitrate de mercure et de sulfure de mercure $(AzO^3)^2Hg.2HgS$, combinaison également décrite par M. Heumann (t. XXIII, p. 501).

Ayant chauffé du cinabre à 120° avec de l'acide azotique de 1,2 de densité, l'auteur a obtenu un corps pulvérulent blanc, apparaissant sous le microscope, en petits prismes rhombiques, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique de 1,2 de densité. Ce corps a pour composition $HgO.6HgS.2(AzO^3)^2Hg+12H^2O$. Il s'était formé en même temps de l'acide sulfurique et du sulfate de mercure, ainsi que des vapeurs nitreuses; celles-ci provoquent fréquemment l'explosion des tubes dans lesquels on opère.

Lorsqu'on chauffe à 100° ce corps avec une solution concentrée de chlorure de sodium, il se transforme en sulfure noir de mercure et bichlorure de mercure.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. XIV, p. 299.

Préparation de l'acide iodhydrique; par M. H. KOLBE (1).

L'auteur recommande de suivre l'ancien procédé, qui consiste à ajouter peu à peu 1 partie de phosphore ordinaire, en petits fragments à 10 parties d'iode contenu dans un ballon rempli d'acide carbonique. Après avoir chauffé pendant quelque temps le mélange liquide de di- et de tri-iodure de phosphore, on le laisse refroidir, puis l'on y fait tomber 4 parties d'eau et l'on chauffe doucement.

Recherches sur le trichlorure d'iode; par M. A.-C. CHRISTOMANOS (2).

Pour préparer ce trichlorure, l'auteur fait arriver dans un grand flacon rempli de chlore sec un courant de gaz iodhydrique desséché, produit par l'action de l'iode (ajouté peu à peu) sur une bouillie de phosphore rouge et d'eau. Dès que les gaz arrivent en contact, il se produit d'abondantes fumées dans lesquelles flottent des particules d'un jaune d'or.

En présence d'un excès de IH, la fumée devient violacée, ce qui fait ressortir encore davantage l'éclat des particules de ICl^3. En général, le gaz IH est décomposé par le chlore avec incandescence et ce phénomène constitue une belle expérience de cours (3). Si l'on continue à faire passer l'acide iodhydrique après que le flacon s'est recouvert d'un dépôt de trichlorure d'iode, ce dernier tombe en déliquescence en se transformant en protochlorure.

Si l'on renverse l'expérience, en faisant arriver le gaz chlore dans le gaz iodhydrique, il se produit des vapeurs d'iode et le chlore paraît brûler avec une flamme rouge ; il se condense du protochlorure d'iode liquide, qu'un excès de chlore convertit ensuite en trichlorure.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xv, p. 172.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 434.

(3) Cette expérience est faite avec non moins d'éclat et plus de promptitude dans les cours de M Wurtz, de la manière suivante : On remplit de chlore sec un flacon à large ouverture, tandis que le gaz iodhydrique est contenu daus un matras en verre mince. Pour faire l'expérience, on introduit le matras dans le flacon en en provoquant la rupture par le choc ; les deux gaz réagissent avec production de lumière. (*Réd.*)

Si l'on veut préparer de grandes quantités de trichlorure d'iode on fait arriver simultanément dans un grand flacon de l'acide iodhydrique gazeux et du chlore sec, ce dernier toujours en excès.

Le trichlorure d'iode est un corps solide orangé, très-altérable; on ne peut le conserver qu'en présence d'un excès de chlore; il est volatil même à — 12°; cette volatilité est plus grande dans l'oxygène que dans le gaz carbonique.

L'auteur a trouvé son point de fusion situé à 33-34° et le point de solidification à 32°. A 47°,5, il se réduit complétement en vapeur. Si l'on introduit brusquement dans de l'eau à 100° un tube contenant du trichlorure d'iode, ce dernier se dédouble en protochlorure d'iode brun et liquide qui entre en ébullition, et en chlore qui se dégage. A 72°, le même phénomène se manifeste; à 67° le dédoublement a encore lieu, mais le protochlorure n'entre pas en ébullition. Si l'on chauffe le trichlorure d'iode dans des tubes capillaires fermés, il ne fond que vers 80°.

L'eau dissout le trichlorure d'iode; à l'ébullition, celui-ci se dédouble en chlore qui se dégage et ICl qui se dissout. L'acide sulfurique concentré, qui dissout le trichlorure avec une couleur jaune, produit dans sa solution aqueuse un précipité jaune; l'acide azotique en précipite l'iode et en chasse le chlore.

La potasse dissout le trichlorure d'iode en produisent de l'iodate, de l'iodure, du chlorate et du chlorure de potassium.

L'ammoniaque en excès donne naissance à de l'iodure d'azote, de l'iodure et du chlorure d'ammonium.

La benzine dissout le trichlorure d'iode. Le sulfure de carbone le liquéfie; il se colore en rouge et la solution abandonne par l'évaporation un dépôt cristallin noir, composé d'iodure de soufre et d'iode.

La potasse attaque le trichlorure moins énergiquement que le protochlorure liquide, parce que le contact est moins intime. Le phosphore s'enflamme au contact de l'un et de l'autre.

L'hydrogène ne décompose pas le trichlorure à froid; ce dernier s'y volatilise seulement plus vite que dans l'air, mais il ne se forme pas d'acide chlorhydrique. A chaud, il se produit une réaction très-énergique, donnant naissance à HCl, HI et iode libre. Si l'on ne chauffe que fort peu, il y a production de HCl et de ICl.

Le trichlorure d'iode attaque énergiquement la peau.

Méthode pour retirer le platine des chloroplatinates ; par M. E. DUVILLIER (1).

L'auteur met à profit le pouvoir réducteur des formiates alcalins en présence d'un alcali. Pour 100 grammes de chloroplatinate de potassium, il emploie 50 grammes de formiate de sodium, 50cc de lessive de soude à 30° B. et 1 litre d'eau. Le chloroplatinate est ajouté peu à peu à la solution bouillante du formiate. Le platine se dépose à l'état pulvérulent.

Sur la décomposition du bioxyde de baryum dans le vide à la température du rouge sombre ; par M. BOUSSINGAULT (2).

L'auteur a fait connaître il y a une vingtaine d'années un procédé d'extraction de l'oxygène de l'air fondé sur l'affinité de la baryte pour l'oxygène au rouge naissant et sur la décomposition, à une température plus élevée du bioxyde de baryum ainsi formé. Théoriquement, on devrait pouvoir reproduire indéfiniment avec la même baryte cette succession de phénomènes. Mais il a été reconnu qu'après plusieurs opérations, la baryte était impropre à absorber de nouveau l'oxygène. La cause en est dans un état moléculaire plus compacte qu'a acquis la baryte à une température élevée. En effet, de la baryte, préparée par la calcination de son nitrate à une température supérieure à celle qui est nécessaire pour la décomposition de ce sel, s'hydrate difficilement et n'absorbe l'oxygène qu'avec une grande lenteur.

Si l'on fait intervenir la vapeur d'eau pour décomposer le bioxyde de baryum, l'oxygène se dégage à une température inférieure au rouge sombre, mais la baryte hydratée qui se forme ainsi ne se déshydrate pas par la chaleur et n'absorbe pas l'oxygène ; l'opération ne peut donc pas être continue.

Dans le vide, le bioxyde de baryum se dissocie à une température bien inférieure à celle qui est nécessaire sous la pression ordinaire ; c'est ce qui ressort des expériences de l'auteur. Si l'on fait le vide, à l'aide de la trompe, dans l'appareil contenant la baryte suroxydée au rouge sombre, celle-ci reperd tout son oxy-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 444.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 521.

gène sans qu'il soit nécessaire d'élever davantage la température et sans, par suite, modifier l'état moléculaire de la baryte.

Recherches thermochimiques sur le cobalt et le nickel; par M. J. THOMSEN (1).

Le cobalt et le nickel se rapprochent le plus du fer par leurs relations thermo-dynamiques. L'affinité pour l'oxygène et pour le chlore est la plus forte dans le fer et la plus faible dans le nickel. La chaleur de neutralisation des protoxydes et la chaleur de dissolution des chlorures anhydres offrent les mêmes relations. La différence entre les 3 métaux s'affirme le plus dans l'affinité du protoxyde pour l'oxygène. Ainsi, on a pour la formation des hydrates de sesquioxydes.

$(2FeO^2H^2,O,H^2O)$	54570c
$(2CoO^2H^2,O,H^2O)$	22500
$(2NiO^2H^2,O,H^2O)$	—1300

Tandis que le protoxyde de fer manifeste une affinité considérable pour l'oxygène, l'affinité du protoxyde de nickel est négative et celle du protoxyde de cobalt intermédiaire entre les deux. Aussi, tandis que le sesquioxyde de fer se dissout dans l'acide sulfurique étendu sans décomposition, celui de cobalt est réduit et donne un sel cobalteux, quant au sesquioxyde de nickel, sa décomposition dans ce cas a lieu avec une vive effervescence.

On s'explique par là pourquoi les sels cobalteux et nickeleux sont inaltérables à l'air. Mais les oxydes cobalteux et nickeleux, libres ou en solution ammoniacale, diffèrent l'un de l'autre en ce que le premier s'oxyde à l'air, mais plus difficilement que le fer, tandis que le second est inaltérable. On a même basé sur cette différence un procédé de séparation du cobalt et du nickel. Le premier est transformé par le chlore en combinaison cobaltique précipitable par le carbonate de baryum, tandis que le nickel reste dissous à l'état de composé nickeleux.

Voici les quantités de chaleur observées pour les combinaisons du cobalt (Co=59) et du nickel (Ni=59).

Température initiale : 18°.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XIV, p. 413.

	Co.	Ni.
R,Cl^2	76480cal.	74530cal.
R,O,H^2O	63400	60840
$R^2,O^3,3H^2O$	149300	120380
$R,O^2,SO^2,7H^2O$	162970	162530
$2RO^2H^2,O,H^2O$	22500	—1300
$2Co^2O^6H^6,O,H^2O$ ...	—700	— (1)
$RO^2H^2,2HClAq$	21140	22580
RO^2H^2,SO^3Aq	24670	26110
RCl^2,Aq	18340	19170
$RSO^4 7H^2O,Aq$	—3570	—4250
R,Cl^2,Aq	94820	93700
R,O,SO^3Aq	88070	86950

Recherches thermochimiques sur l'étain ; par M. J. THOMSEN (1)

Les résultats ci-dessous ont été obtenus avec une température initiale moyenne de 18° (Sn=118.)

$SnCl^4,Aq$	29920 cal	Chaleur de dissolution dans l'eau.
$SnCl^6K^2,Aq$	—3380	
$SnCl^7,Aq$	+ 350	
$SnCl^2 2H^2O,Aq$	—5370	
Sn,Cl^2	80790	Chaleur de formation des chlorures et hydrates.
Sn,Cl^4	127240	
Sn,O,H^2O	68090	
$Sn,O^2,2H^2O$	133490	
$Sn,Cl^2,2H^2O$	5720	
$Sn,Cl^4,2KCl$	24160	
$SnO^2H^2,2HClAq$	2770	Réactions par voie humide.
$SnO^4H^4,4HClAq$	3140	
$SnO^2H^2,2NaOHAq$ ..	215	
$SnO^4H^4,4NaOHAq$ ..	9560	
Sn,Cl^2,Aq	81140	
Sn,Cl^4,Aq	157160	
$SnCl^4Aq,2KClAq$ ...	—250	

(1) Suroxydation du sesquioxyde de cobalt.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XIV, p. 429.

drate à un oxysulfure de platine très-instable (PtS), l'hydrate normal $PtS(OH)^2$, soit le semihydrate

$$(PtS)^2O(OH)^2 = 2PtS(OH)^2 - H^2O$$

L'oxygène se dose facilement dans ce produit à l drogène ou de l'oxyde de carbone, qu'il transforme acide carbonique faciles à déterminer à l'aide des zométriques.

Pour préparer le sulfure de platine oxydé, l'au une solution bouillante de chloroplatinate de potass drogène sulfuré; le précipité brun est lavé à l'eau l décantation, puis séché au bain-marie et exposé pen jours à une température variant de 70 à 100°, en renouveler les surfaces exposées à l'air. Sec, il forr dense, noire, qui, chauffée brusquement à l'air au-d se décompose en produisant de l'acide sulfureux sulfurique, en même temps qu'un résidu de platine.

Réactions du sulfure de platine oxydé. — *Hydr* — Ce gaz est oxydé avec formation d'eau, de soufr sulfure de platine :

$$(PtS)^2O(OH)^2 + 2H^2S = 2PtS + 3H^2O + S^2.$$

Gaz sulfureux. — Il est transformé, avec dégag leur, en acide sulfurique.

Gaz chlorhydrique.— Il se forme beaucoup d'aci

Bioxyde d'azote. — Il n'est pas oxydé, ce qui a lieu de surprendre si l'on considère l'affinité de ce gaz pour l'oxygène. Le *protoxyde d'azote* reste de même inaltéré.

Gaz ammoniac. — Il est converti en acides azoteux et azotique.

Hydrogène naissant. — L'hydrogène produit par Zn+2HCl étendu n'agit que lentement sur le sulfure oxydé de platine; il se forme de l'hydrogène sulfuré. On n'a pas constaté s'il y a formation d'eau par réduction.

Acide oxalique. — La solution est oxydée peu à peu avec formation d'acide carbonique. Les sels *ferreux* sont convertis lentement en sels ferriques ; le cyanure jaune en cyanure rouge.

Alcool. — Il est transformé en aldéhyde et acide acétique. L'*alcool méthylique* fournit l'aldéhyde formique, facile à reconnaître à son odeur. Enfin, le *toluène* fournit de l'essence d'amandes amères.

Le sulfure de platine oxydé peut aussi agir comme réducteur. En effet, il décolore la solution de permanganate de potassium.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la constitution de la cyanamide; par MM. M. FILETI et Rob. SCHIFF (1).

Action du chloral sur la cyanamide. — M. Knop a décrit une combinaison résultant de l'action de l'aldéhyde sur la cyanamide (*Bulletin* (nouv. sér.), t. III, p. 212), combinaison qui se représente par la formule $(CAz)^3(Az=CH-CH^3)^3+H^2O$. Si l'on envisage les réactions générales des aldéhydes sur les amides et les amines, la formation de ce produit plaide pour la cyanamide en faveur de la formule $CAz.AzH^2$, contre la formule $C\begin{cases}AzH\\AzH\end{cases}$.

Pour obtenir une preuve de plus, les auteurs ont fait agir le chloral sur la cyanamide (produit immédiat de la réaction $CAzCl+AzH^3$). Le mélange s'échauffe et l'on obtient un sirop incolore qui, lorsqu'on le chauffe au bain-marie, se boursoufle subitement beaucoup et se transforme en un corps fibreux, jau-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 425.

nâtre, se réduisant en poussière par la pression. Ce corps est assez soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; ce dernier l'abandonne sous la forme d'une résine qui durcit à l'air. Il brunit vers 210° en se décomposant. Son analyse montre qu'il constitue un produit d'addition que les auteurs représentent par la formule $CAz—AzH—C\begin{matrix}OH\\ \diagup\!\!\!\!-CCl^3\\ \diagdown H\end{matrix}$ triplée ; ils admettent que le composé sirupeux est le produit d'addition directe, qui se polymérise subitement à 100°. Le chloral se combine donc à la cyanamide comme aux autres amides.

Transformation de la cyanamide en diéthylcyanamide ; dédoublement de cette dernière. — La cyanamide diargentique réagit à 100° sur l'iodure d'éthyle en excès ; le produit, additionné d'éther et séparé de l'iodure d'argent, fut de nouveau privé d'éther, puis partagé en deux portions. L'une fut distillée, l'autre traitée par HCl. La distillation produisit un liquide bouillant à 186° et présentant tous les caractères de la diéthylcyanamide de M. Cloëz et de M. Cannizzaro. $CAz—Az(C^2H^5)^2$. Le produit traité par HCl fournit le chlorhydrate de diéthylamine, par suite du dédoublement de la diéthylcyanamide, déjà observé par MM. Cloez et Cannizzaro :

$$CAz-Az(C^2H^5)^2+2H^2O=CO^2+AzH^3+AzH(C^2H^5)^2.$$

Ces expériences démontrent que la formule de la cyanamide est bien $CAz\ AzH^2$.

Sur la carbotriphényltriamine ; par M. W. WEITH (1).

La théorie fait prévoir trois triphénylguanidines, qui se représentent par les formules

I	II	III
$\diagdown AzH.C^6H^5$	$\diagdown Az(C^6H^5)^2$	$Az(C^6H^5)^2$
$C=AzC^6H^5$	$C=AzH$	$C=AzC^6H^5$
$\diagdown AzH.C^6H^5$	$\diagdown AzHC^6H^5$	$\diagdown AzH^2$

La β triphénylguanidine, formée par la cyanilide et la diphénylamine est représentée par la formule II et celle désignée par α (et fusible à 143°), dérivée de la diphénylurée ou de la sulfocar-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 358.

ilide, par la formule I; celle-ci revient aussi à la carbotriphényl-
mine, obtenue par M. Hofmann par l'action de CCl^4 sur l'ani-
, si toutefois sa production n'est pas accompagnée d'une trans-
ition moléculaire. C'est ce point qu'a voulu élucider l'auteur.
a carbotriphényltriamine a été préparée suivant les indica-
s de M. Hofmann. Cristallisée dans la benzine, puis dans l'al-
l, elle fond à 195°. Son chlorhydrate $CAz^3H^2(C^6H^5)^3.HCl$ cris-
ise en tables ou en prismes allongés, brillants et incolores,
s solubles dans HCl que dans l'eau, sans réaction alcaline,
bles à 280-282°, en brunissant, mais sé sublimant déjà à une
pérature bien inférieure.

hauffée à 190-195° avec HCl concentré, la carbotriphényltria-
e se dédouble en CO^2 et aniline, sans production de diphényl-
ne. La potasse produit le même dédoublement qui montre
chacun des groupes phényliques est lié à un atome d'azote,
me cela a lieu dans l'α triphénylguanidine.

'action de l'acide sulfurique concentré vient à l'appui de cette
clusion: cet acide dissout la carbotriphényltriamine sans colo-
on, tandis que tous les corps renfermant le reste $Az(C^6H^5)^2$
dissolvent avec une belle coloration bleue.

a similitude des produits de décomposition, mise en présence
différences de propriétés de la carbotriphényltriamine et de
riphénylguanidine α, pourrait faire croire à une isomérie phy-
e entre ces composés; mais toutes les tentatives faites pour
transformer l'un dans l'autre sont restées sans résultat.

'ensant que peut-être la carbotriphényltriamine est un poly-
e de la triphénylguanidine α, l'auteur l'a soumise à l'action de
haleur, mais il n'a obtenu ainsi ni la triphénylguanidine, ni ses
duits de décomposition, la carbodiphénylimide et l'aniline; la
omposition est beaucoup plus profonde et donne naissance à
'aniline, de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique, de la di-
nylamine et du benzonitrile.

omme le mode de formation et les dédoublements de la car-
riphényltriamine ne permettent de lui assigner que la formule
'auteur pense que la triphénylguanidine α possède une autre
stitution et qu'elle représente une combinaison ammoniée,

$$\begin{matrix} C^6H^5Az \\ | \\ C^6H^5Az \end{matrix} \Big\rangle C{=}\overset{v}{Az}H^2.C^6H^5,$$

qui n'est en contradiction avec aucune de ses réactions.

Recherches sur les cyanures d'acides organiques;
par **M. L. CLAISEN** (1).

Action de HCl sur le cyanure de benzoyle. — Les cyanures d'acides devraient pouvoir se transformer en acides acétoniques R'.CO.COOH, comme les cyanures alcooliques en acides R.COOH. Mais les tentatives faites dans ce sens par Strecker avec le cyanure de benzoyle et par M. Huebner avec le cyanure d'acétyle ont eu pour résultat de régénérer l'acide primitif et de l'acide cyanhydrique.

L'auteur a reconnu que le cyanure de benzoyle peut être transformé en un acide $C^8H^6O^3$ lorsque, au lieu de le traiter par un alcali comme l'a fait Strecker, on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique concentré.

Soumis à l'action de HCl concentré, à chaud, le cyanure de benzoyle (préparé par le chlorure de benzoyle et le cyanure de mercure) fournit une masse cristalline formée d'acide benzoïque et de sel ammoniac. Mais le résultat est différent si l'on enferme le cyanure dans un tube avec 2 $^1/_2$ fois son volume d'acide chlorhydrique fumant et qu'on abandonne le tube à lui-même à froid. Le cyanure se dissout peu à peu, au bout de quelques jours, et il se produit une solution jaune et un dépôt de sel ammoniac. Après 5 à 6 jours, il se dépose une huile jaune. On chauffe alors à 70°, on ouvre le tube et l'on étend le contenu de son volume d'eau pour l'agiter ensuite avec de l'éther. Celui-ci dissout un acide qui reste par l'évaporation sous la forme d'un liquide épais. On le purifie en le dissolvant dans le carbonate potassique, le précipitant par un acide et le dissolvant une seconde fois dans l'éther. Le résidu sirupeux de la solution éthérée se prend alors en une masse cristalline radiée qu'on exprime dans du papier.

Cet acide, qui a pour composition $C^8H^6O^2$, fond à 65-66°. Chauffé plus fort, il paraît distiller en partie sans décomposition, tandis qu'une autre partie se dédouble en CO^2 et aldéhyde benzoïque. Il est très-soluble dans l'eau. De nouvelles recherches sont nécessaires pour établir sa constitution qui est sans doute celle d'un acide pyruvique aromatique (acide phénylglyoxalique) C^6H^5.CO.COOH.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 429.

Sur l'acide phénoxylique ; par MM. H. HUEBNER et K. BUCHKA (1).

Les auteurs ont réussi à obtenir l'acide acétonique cherché par M. Claisen en chauffant à 140° le cyanure de benzoyle avec de l'acide acétique cristallisable saturé de gaz chlorhydrique sec. Le liquide produit fournit par l'addition d'eau une masse amorphe jaune qui est soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique. Ces solutions fournissent par l'évaporation des amas cristallins jaunes d'un corps qui a pour composition

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5COC \\ C^6H^5COC \end{matrix}\right\}\begin{matrix} AzH \\ O \\ AzH \end{matrix}$$

et qui est transformé par les alcalis ou par l'acide chlorhydrique aqueux en un acide cristallisable en aiguilles incolores, fusibles vers 111°. Les auteurs le nomment *acide phénoxylique*.

Cet acide paraît être plus soluble dans l'eau que l'acide benzoïque et moins volatil avec la vapeur d'eau.

Le *sel de baryum* $(C^6H^5CO.CO^2)^2Ba$ est plus soluble que le benzoate ; il ne perd pas d'eau à 150°, tandis que ce dernier perd $2H^2O$ à 110°. Le *sel de plomb*, obtenu par double décomposition avec le précédent, renferme $(C^6H^5CO.CO^2)^2Pb+H^2O$; c'est un précipité de petites aiguilles blanches ; il perd H^2O à 160°.

Action de l'acide sulfocyanique naissant sur les alcools ; par M. E. BLANKENHORN (2).

M. L. Lœssner (t. XXII, p. 88) a obtenu un composé $C^8H^{18}Az^4S^4O$, cristallisé en aiguilles, en faisant agir PCl^3 sur une solution alcoolique de sulfocyanate de potassium. Le même auteur a étudié l'action du chlorure de benzoyle sur le sulfocyanate de potassium en solution alcoolique (t. XXIII, p. 121). M. Blankenhorn a répété la première de ces réactions et est arrivé à un résultat analogue ; pour réussir et n'avoir pas trop de produits secondaires, il est bon d'opérer sur une solution alcoolique concentrée et *chaude* de sulfocyanate de potassium. La liqueur filtrée, pour séparer le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 479.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 445.

chlorure de potassium est évaporée au sixième, au bain-marie. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles mamelonnées accompagnées d'une partie huileuse douée d'une odeur repoussante. On lave ces aiguilles à l'eau froide et on les fait cristalliser dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de petites aiguilles soyeuses, légères, inodores, à saveur amère, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau froide, fusibles à 170-175° en se décomposant.

L'analyse a conduit pour ce corps à la formule brute $C^4H^8Az^2S^2O$ (M. Lossner avait trouvé la formule $C^8H^{18}Az^4S^4O$). Comme le phosphore ne paraît pas prendre directement part à la réaction, l'auteur a essayé de produire celle-ci par l'action de HCl sur la solution alcoolique de sulfocyanate de potassium. Il a obtenu, en réalité, le même corps, mais souillé de persulfocyanogène. La réaction paraît donc produite par l'action de l'acide sulfocyanique naissant sur l'alcool.

$$2CAzSH+C^2H^5.OH=C^4H^8Az^2S^2O.$$

Le corps produit pourrait être l'allophanate sulfuré d'éthyle

$$\begin{matrix} CS<\begin{matrix}AzH^2\\AzH\end{matrix} \\ CS<\begin{matrix}\\OC^2H^5\end{matrix}\end{matrix}$$

(l'allophanate d'éthyle lui-même étant produit par l'action de l'acide cyanique sur l'alcool). S'il en était ainsi, il devrait donner le disulfobiuret par l'action de l'ammoniaque alcoolique à 100°, mais l'auteur a obtenu ainsi la sulfo-urée $CS(AzH^2)^2$; peut-être faut-il modifier les conditions de la réaction. L'auteur poursuit cette étude.

Dédoublement de la glyoxalylurée; par M. L. MEDICUS (1).

La glyoxalylurée, que l'auteur a obtenue par le dédoublement de l'acide uroxanique (t. XXVII, p. 377) se dédouble elle-même sous l'influence de la potasse, selon l'équation suivante, qui a été vérifiée quantitativement. Dans une première phase, la réaction donne d'abord naissance à de l'urée et de l'acide glyoxalique. Ces produits se dédoublent ensuite avec production d'acide carbonique et d'ammoniaque, d'acide oxalique et d'acide acétique. Ce sont ces produits ultimes qui ont été dosés :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 544.

$$CO<\begin{matrix}AzH\text{-}CH(OH)\\ |\\ AzH\text{-}CH(OH)\end{matrix}+2H^2O=CO<\begin{matrix}AzH^2\\ AzH^2\end{matrix}+\begin{matrix}CH(OH)^2\\ |\\ COOH\end{matrix}$$

$$3\begin{matrix}CH(OH)^2\\ |\\ COOH\end{matrix}=2\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix}+\begin{matrix}CH^3\\ |\\ COOH\end{matrix}+2H^2O.$$

L'auteur pense que la glyoxalylurée est identique avec les *acides allanturique* et *lantanurique*.

Sur la préparation de l'acétate de magnésium cristallisé et sur sa fermentation; par **M. PATROUILLARD** (1).

L'auteur a obtenu l'acétate de magnésium cristallisé en dissolvant l'hydrocarbonate de magnésium dans l'acide acétique, étendu d'une quantité d'eau suffisante pour qu'il se produise une effervescence (pour 100 d'acide acétique cristallisable, il faut au moins 25 d'eau). On favorise la dissolution en chauffant et lorsque la solution est neutre, on la filtre et on l'évapore sur l'acide sulfurique; on obtient ainsi de beaux cristaux transparents. Si à la solution concentrée de ce sel on ajoute parties égales d'alcool et d'éther, il se dépose une couche sirupeuse qui, du jour au lendemain, se prend en cristaux radiés. Ces cristaux sont déliquescents dans l'air humide et efflorescents dans l'air sec.

Abandonnée à elle-même, la solution d'acétate de magnésium s'altère peu à peu; elle se recouvre d'un voile qui augmente de plus en plus et duquel se détachent des granulations solides. Les produits de cette altération sont du carbonate de magnésium, un peu de formiate et probablement de l'alcool méthylique. L'auteur a entrepris l'étude du ferment qui détermine cette décomposition.

Sur un nouveau mode de préparation simple de certains acides mono-, bi- et trichlorés; par **M. E. DEMARÇAY** (2).

Les dérivés de substitution de l'éther acétylacétique peuvent être rapportés aux deux types $CH^3.CO.CHX.CO^2C^2H^5$ et $CH^3.CO.CXY.CO^2C^2H^5$ où X et Y représentent des radicaux d'alcool. Traités par PCl^5, ils fournissent l'éther d'un acide mo-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 553.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 554.

nochloré. Il est à remarquer qu'il ne se produit pas deux isomères ou tout au moins que l'un des deux est en quantité peu appréciable, tandis que MM. Frœlich et Geuther ont obtenu deux acides chlorocrotoniques isomères par l'action de PCl^5 sur l'éther acétylacétique.

La réaction s'exprime par l'équation :

$$CH^3CO.CHX.CO^2C^2H^5+PCl^5=PCl^3O+HCl+CH^3CCl=CX.CO^2C^2H^5.$$

L'auteur a préparé ainsi les *éthers méthyl-, éthyl-, propyl-, isopropyl- et allylcrotoniques monochlorés*. Ce sont des corps bien cristallisés, dont l'auteur poursuit l'étude. L'acide allylcrotonique chloré appartient au type peu connu $C^nH^{2n-5}ClO^2$.

Si l'on part d'un des dérivés $CH^3.CO.CXY.CO^2C^2H^5$, on obtient des corps d'un autre type et qui se rapprochent des acides dérivés des alcools tertiaires. L'auteur a préparé ainsi l'éther $CH^2=CCl-C(CH^3)^2-CO^2C^2H^5$.

Préparation du chlorobromure de carbone par l'acide trichloracétique; par **M. J.-M. van't HOFF** (1).

Le brome agit sur le trichloracétate de potassium suivant l'équation très-simple

$$CCl^3.CO^2K+Br^2=CCl^3Br+CO^2+KBr.$$

La réaction est complète après 6 heures à 110-120°, en tubes scellés. Le rendement en chlorobromure est de 70 % du rendement théorique.

Le chlore attaque beaucoup plus difficilement le trichloracétate de potassium, en donnant une huile dense, sans doute CCl^4. L'iode donne un produit cristallisable dans l'éther et présentant les caractères du chlorure C^2Cl^6 ; la formation de ce chlorure s'expliquerait par la décomposition du chloro-iodure CCl^3I produit en premier lieu.

Sur l'anhydride trichloracétique; par **MM. E.-B. BUCKNEY et Alonso-L. THOMSEN** (2).

Dans la préparation du chlorure de trichloracétyle par l'action de PCl^3 en excès sur l'acide trichloracétique, il se forme en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 678.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 698.

outre de l'anhydride trichloracétique $C^4Cl^6O^3$, qui est un liquide à point d'ébullition très-élevé, 222-224°. Il est extrêmement avide d'eau et se convertit alors en acide trichloracétique.

Action du sulfure de carbone sur l'éther diacétique; par MM. **Th. NORTON et A. OPPENHEIM** (1).

Le sulfure de carbone agit très-énergiquement, à une douce chaleur, sur l'éther sodacétique brut (mélange d'éthylate et d'éthyldiacétate de sodium); il se forme un produit brun foncé qu'on lave avec de petites quantités d'eau jusqu'à ce qu'il reste une masse rouge clair. La partie liquide renferme du xanthate et du sulfure de sodium. Le produit solide cristallise dans l'eau en belles aiguilles rouge brique avec des reflets verdâtres.

Ce corps n'est pas, comme l'espéraient les auteurs, un acide thiomalonique acétylé $CH^3\text{-}CO\text{-}CH<^{CS^2Na}_{CO^2C^2H^5}$. Il renferme en effet 3 atomes de soufre pour 1 atome de sodium; soit $C^{10}H^{13}S^3O^4Na$; le sel de calcium, obtenu par double décomposition entre le sel de sodium et une solution concentrée de $CaCl^2$, cristallise en petites aiguilles rouge cerise qui renferment $(C^{10}H^{13}S^3O^4)^2Ca$.

L'acide libre $C^{10}H^{14}S^3O^4$, que les auteurs nomment *acide thiosulfique*, est peu soluble dans l'eau; il se précipite en lamelles nacrées, d'un orange foncé, par l'addition de HCl à ses sels. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther acétique, mais ces solutions s'altèrent par l'évaporation.

Les sels de mercure, de plomb, de zinc sont des précipités jaune orange; le sel d'argent est un précipité rouge foncé qui brunit rapidement.

Cet acide peut être envisagé comme résultant de l'union de l'acide acétyle-thiomalonique et du xanthate de sodium, avec élimination de NaHS, soit

$$CH^3\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}CS^2Na\\CSOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{cases}$$

La soude bouillante le transforme en un nouvel acide très-soluble dans l'eau; il y a élimination d'alcool.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 701.

L'action de CS^2, en présence de l'oxyde de plomb, sur le diacétate d'éthyle donne un peu d'oxysulfure de carbone, du sulfure de plomb et un composé cristallisable dans l'alcool bouillant en petites aiguilles lanugineuses jaune paille. Ce corps se ramollit à 152° et fond entre 156 et 162°. Il a pour composition $C^7H^8SO^3$ et peut être considéré comme le dérivé acétylé d'un acide *thiocarbacétique* $\begin{matrix} C=S \\ \| \\ CH\text{-}COOH \end{matrix}$. Sa formation s'explique par l'équation

$$CH^3.CO.CH^2.CO^2C^2H^5+PbO+CS^2=CH^3.CO.C\begin{matrix}\diagup CO^2C^2H^5 \\ \diagdown CS\end{matrix}+H^2O+PbS.$$

Sur l'ether propionyl-propionique et sur l'action de l'oxyde de mercure sur l'éther acétylacétique; par MM. R. HELLON et A. OPPENHEIM (1).

Le sodium agit énergiquement sur les éthers butyrique, isobutyrique et valérique, mais les produits formés sont très-complexes et distillent depuis 70 jusqu'au delà de 300°.

Le propionate d'éthyle, préparé à l'aide du cyanure d'éthyle, fournit des résultats plus nets. Cet éther fut chauffé au bain d'huile dans un ballon surmonté d'une allonge renfermant des fragments de sodium. Après 6 heures d'ébullition, la température nécessaire pour maintenir le produit en ébullition s'était élevée à 140° (le point d'ébullition primitif étant 98-99°); ce produit était brun et presque solide; il avait dissous $^2/_3$ d'équivalent de sodium, soit 16 $^0/_0$. Il fut traité par une quantité d'acide acétique équivalente à celle du sodium dissous, puis étendu de 3 fois son volume d'eau. La couche liquide qui se sépare ainsi fut séchée sur du chlorure de calcium et fractionnée. Il passa d'abord un mélange d'alcool et d'éther acétique et le thermomètre s'éleva finalement jusque vers 300°. Les portions au delà de 250° étaient brunes et épaisses. Les portions intermédiaires fournirent après plusieurs fractionnements un produit passant de 180 à 205° et duquel on put isoler l'*éther propionyle-propionique* $CH^3.CH^2.CO.CH^2.CH^2.CO^2C^2H^5$, liquide d'une odeur très-agréable, bouillant de 198 à 202°. Son vrai point d'ébullition paraît situé à 199°, au moins c'est la partie distillant à cette température qui a donné la densité de vapeur se rapprochant le plus

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 699.

de la théorie. Ce point d'ébullition est de 19° plus élevé que celui de l'éther acétylacétique; la différence de composition $(CH^2)^2$ faisait prévoir une différence à peu près double.

Densité = 0,9848 à 0° et 0,9827 à 15°.

L'éther propionyle-propionique diffère de l'éther acétylacétique en ce qu'il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique et qu'il ne donne pas de dérivé mercurique par l'action de HgO.

L'éther acétylacétique, agité avec de l'oxyde de mercure précipité, s'échauffe et se prend en une masse blanche insoluble qui, d'après son analyse, est un mélange du composé $(CH^3COCH.CO^2C^2H^5)^2Hg$, décrit par M. Lippmann et d'un corps plus riche en mercure, sans doute $CH^3CO.C.CO^2C^2H^5.Hg$.

Action du chlorure de sulfuryle et du chlorure éthylsulfurique sur l'aniline; par M. L. WENGHOFFER (1).

Ces recherches ont été entreprises dans la prévision que le chlorure éthylsulfurique $SO^2\left\{\begin{matrix}OC^2H^5,\\Cl\end{matrix}\right.$ doit se comporter d'une manière générale comme l'éther chloroxycarbonique $CO\left\{\begin{matrix}OC^2H^5,\\Cl\end{matrix}\right.$ en agissant par substitution de $SO^2OC^2H^5$ à l'hydrogène. Ce chlorure réagit énergiquement sur l'aniline, en donnant une masse verte qu'on lave à l'alcool, pour enlever le chlorhydrate d'aniline; il reste un corps blanc, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallisable dans l'eau bouillante en tables rhomboïdales limpides, qui s'effleurissent et brunissent à l'air. Ce corps est l'acide sulfanilique et sa formation a lieu en vertu de l'équation

$$C^6H^5AzH^2+SO^2(OC^2H^5)Cl=C^6H^4(SO^3H)AzH^2+C^2H^5Cl.$$

La production du chlorure d'éthyle a été directement constatée. Ce qui ressort de cette réaction c'est que le groupe SO^2 entre non dans le reste AzH^2, comme le groupe CO, mais dans le noyau benzique.

Traitée par le chlorure de sulfuryle, l'acétanilide fournit un corps blanc, soluble dans l'alcool, en partie soluble dans l'eau et cristallisable dans l'éther. Ce corps, qui fond à 121°, a pour composition $C^8H^7AzSO^3$. Si on lui enlève le groupe acétyle qu'il ren-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 441.

ferme, par la potasse alcoolique, il fournit un composé soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau bouillante, fusible à 58° et volatil vers 83°. Ce dérivé a pour composition $C^6H^5AzSO^2$. Sa constitution est sans doute exprimée par l'une des deux formules

$$C^6H^4 \begin{cases} SO^2 \\ | \\ AzH \end{cases} \quad \text{ou} \quad SO^2 = Az\text{-}C^6H^5.$$

Traitée par le chlorure éthysulfurique, l'acétanilide se transforme en un composé soluble dans l'alcool, précipitable par l'eau et cristallisant dans l'éther en aiguilles soyeuses. Ce composé a pour formule $C^{16}H^{16}Az^2SO^4$ et sa constitution peut être représentée par

$$SO^2 < \begin{matrix} AzH.C^6H^4.C^2H^3O \\ AzH.C^6H^4.C^2H^3O \end{matrix}.$$

La réaction qui lui donne naissance s'explique par l'équation

$$2C^6H^5AzH,C^2H^3O + SO^2 < \begin{matrix} OC^2H^5 \\ Cl \end{matrix} = C^{16}H^{16}Az^2SO^4 + C^2H^5Cl + H^2O.$$

Préparation simple de l'acide propionique par le propionitrile; par **MM. H. BECKURTS et R. OTTO** (1).

Ce procédé repose sur l'action d'un mélange d'acide sulfurique et d'eau et sur l'insolubilité de l'acide propionique dans la solution du sulfate ammonique produit en même temps. On chauffe à 100°, au réfrigérant à reflux, 50 grammes de propionitrile avec 150 grammes d'un mélange de 3 vol. d'acide sulfurique et de 2 vol. d'eau; la réaction est terminée lorsque la couche oléagineuse d'acide propionique, qui se sépare à la surface du liquide, n'augmente plus (l'opération dure environ 2 heures pour 50 grammes de propionitrile). On laisse alors refroidir à 50°, on décante l'acide propionique et on le rectifie. Le rendement est presque théorique. L'acide propionique pur bout à 140°.

Sur le dichloropropionitrile solide; par **MM. H. BECKURTS et R. OTTO** (2).

Dans la préparation du dichloropropionitrile liquide, par l'action du chlore sur le propionitrile, il se forme en même temps

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 262.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 263.

un sublimé solide qui cristallise dans l'alcool en tables rhomboïdales, fusibles à 78° 5. Le même produit reste comme résidu lorsqu'on distille le dichloropropionitrile solide. Il a déjà été observé en 1860 par M. Otto qui l'avait envisagé comme un polymère, hypothèse que semblent confirmer les faits suivants, mais qui ne peut être vérifiée par la densité de vapeur, le corps solide se décomposant en partie par la distillation.

Le dichloropropionitrile solide fournit, sous l'influence de l'acide sulfurique, le même acide dichloropropionique, bouillant à 185-190°, que la modification liquide.

Ce produit solide se forme en quantité d'autant plus grande que la température à laquelle on fait agir le chlore sur le propionitrile est plus basse. Ainsi à l'ébullition, 200 grammes de propionitrile n'ont donné que 5 grammes de dérivé bichloré solide, tandis qu'à 0° on en a obtenu 78 %.

Transformation de l'acide α dichloropropionique en acides chloracrylique et pyruvique; par les Mêmes (1).

Les auteurs ont montré (t. XXVIII, p. 265) que le dichloropropionate d'argent se dédouble sous l'influence de l'eau bouillante en chlorure d'argent et acide chloracrylique. Si à la solution de ce dernier on ajoute $^1/_2$ molécule d'oxyde ou de carbonate d'argent et qu'on chauffe, il se sépare de nouveau du chlorure d'argent et la solution, très-acide, renferme de l'acide pyruvique :

$$C^3H^2ClAgO^2+H^2O=AgCl+C^3H^4O^3.$$

Cette dernière réaction exige plusieurs heures d'ébullition pour être totale. On peut du reste la produire directement en faisant bouillir l'acide dichloropropionique (1 moléc.) avec du carbonate d'argent (1 moléc).

Sur les acides acryliques chlorés; par MM. O. WALLACH et P. HUNÆUS (2).

La chloralide fournit par réduction un produit offrant la composition de l'acide bichloracrylique (t. XXVI, p. 182). Les au-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 264.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 567.

teurs ont repris l'étude de cette réaction et ont fait agir le zinc et l'acide chlorhydrique sur le chloralide en suspension dans l'alcool. Le produit de la réaction fournit par la distillation un liquide renfermant de l'aldéhyde, de l'alcool et des éthers ; le résidu renferme des sels de zinc dont on isole les acides en saturant par HCl et agitant avec de l'éther. Celui-ci laisse par l'évaporation une huile dense (1) qui, par le repos, abandonne une masse cristalline (2) ; l'eau-mère (3) de ces cristaux reste en grande partie liquide à la température ordinaire et ne se distille que partiellement ou pas du tout avec la vapeur d'eau.

Les cristaux (2) cristallisent dans le chloroforme en fines aiguilles du système monoclinique, présentant la composition de *l'acide dichloracrylique* $CCl^2 = CH-COOH$; cette composition est confirmée par celle de ses dérivés. Mais contre toute attente, il n'a pas été possible de fixer du brome sur cet acide, ce qui tient sans doute à la forte proportion d'halogène qui y est déjà contenue.

Cet acide est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther et dans le chloroforme. Il fond à 76-77° et se concrète à 63-64° si on l'a chauffé au delà du point de fusion ; il est très-volatil, mais se décompose par la distillation.

Ses cristaux présentent le rapport des axes 1,139 : 1 : 0,5209 ; angle $\beta = 86°, 36$; faces observées *m* et e^1 ; angles *mm* (en avant) = 97° 20 ; me^1 (en avant) = 67°37′ (en arrière) = 72° 39′ $e^1 e^1$ = 54° 55. Clivages suivant *m*.

Bichloracrylate d'éthyle, $CCl^2 = CH-CO^2C^2H^5$. — Liquide bouillant à 173-175°, à odeur pénétrante.

Le *sel d'argent* $C^3HCl^2O^2Ag$ cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles blanches, assez stables. Le *sel de baryum*

$$(C^3HCl^2O^2)^2Ba + 5H^2O$$

est soluble dans l'eau et cristallise en lamelles brillantes. Le *sel de calcium*, très-soluble, forme des prismes efflorescents. *Le sel de potassium* cristallise en tables très-réfringentes. *Le sel de zinc* $(C^3HCl^2O^2)^2Zn + 2H^2O$ est en cristaux compactes.

Le *chlorure* $CCl^2.CH.COCl$, produit par l'action de PCl^5, est un liquide bouillant au delà de 145° ; l'ammoniaque le transforme en amide $CCl^2.CH.CO.AzH^2$, qui cristallise dans le chloroforme en aiguilles feutrées, fusibles à 112-113°.

L'éther bichloracrylique, chauffé à 125° avec de l'oxyde d'argent, se transforme en un produit qui, saponifié par la chaux, four-

t un sel présentant tous les caractères du *malonate de calcium*. 'acide malonique mis en liberté de ce sel n'a pas été obtenu ut à fait pur; il fondait à 128-129°.

Le produit cristallin (2), qui contient l'acide dichloracrylique, nfermie en outre, surtout lorsque la réduction a été menée un u loin, un acide cristallisable en lamelles, fusible à 84-85° et i, d'après son analyse, celle de son éther, qui bout à 143-145°, ses sels d'argent et de calcium, n'est autre que *l'acide mono-loracrylique* CHCl = CH-COOH. Cet acide doit être isomérie avec celui que M. Otto a obtenu récemment à l'aide de l'acide chloropropionique, et identique avec celui que M. Pinner . XXV, p. 115), a fait dériver de l'éther trichlorolactique ; peut-re aussi avec celui qui dérive de l'acide glycérique, d'après M. Werigo et Werner (t. XXI, p. 315), malgré la différence des oints de fusion indiqués.

Quant aux autres produits de la réduction du chloralide, les au-urs ont trouvé dans le liquide distillé (1) les éthers monochlor-rylique et dichloracrylique. Les eaux-mères des acides chlor-ryliques sont formées de ces mêmes acides maintenus liqui-es par la présence d'autres produits, sans doute des acides loralactiques.

En résumé, la chloralide peut servir à la préparation de l'acide chloracrylique.

Action du sodium sur l'épichlorhydrine; par **MM. Ad. CLAUS et G. STEIN** (1).

Cette action, d'après MM. Huebner et C. Muller (2), donne nais-nce à un alcool $C^6H^{12}O^2$ à chaîne fermée. Doutant de l'exacti-de de ce fait, les auteurs ont repris l'étude de cette réaction.

La préparation de l'épichlorhydrine par l'action des alcalis sur dichlorhydrine ne donne jamais qu'un rendement de 30 % au u du rendement théorique qui est de 71,7 % : cela tient à ce e la moitié environ de la dichlorhydrine régénère de la glycé-ne.

Le produit de l'action de Na^2 sur 2 molécules d'épichlorhydrine, ssoute dans 5 à 6 fois son volume d'éther absolu, fut agité avec

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 556.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 186.

de l'eau (qui dissout le sel de sodium d'un acide appartenant sans doute à la série oléique), privé d'éther par la distillation et soumis à la rectification. Il passe d'abord de l'acroléine et de l'alcool allylique. Les portions de 100° à 200° sont peu considérables et renferment de l'épichlorhydrine inattaquée. Celles de 200 à 240° renferment une huile jaunâtre distillant entre 220 et 230° et représentant 10 °/₀ de l'épichlorhydrine employée. De 240 à 320°, il passe une huile brune qui laisse déposer des cristaux incolores par le refroidissement.

La portion de 220 à 230° a donné à l'analyse des nombres concordant assez bien avec ceux de MM. Hübner et Müller, soit en moyenne 61,12 °/₀ de carbone et 9,51 d'hydrogène. Mais ce corps renferme encore de 2,9 à 3, 4 °/₀ de chlore. La densité de vapeur a été trouvée égale à 123. D'après les auteurs, ce produit se représenterait par la formule $C^6H^{10}O^2$ et résulterait d'une soustraction de chlore à 2 molécules d'épichlorhydrine ; ils représentent sa constitution par la formule de structure

$$\begin{array}{ccccccc} CH^2 & - & CH & - & CH^2 & - & CH^2 - CH - CH^2 \\ & & \backslash O / & & & & \backslash O / \end{array}$$

Action des agents oxydants sur quelques acétones;
par **M. M. HERCZ** (1).

L'auteur a étendu à la butyrone, la caprone et la palmitone, les réactions qu'il a publiées antérieurement sur l'acétone ordinaire et sur la méthylpropylacétone (t. XXV, p. 304). Quel que soit l'agent d'oxydation employé (acide chromique, permanganate, oxyde d'argent et brome), la loi de M. Popoff se vérifie pour les acétones des acides normaux : le radical alcoolique le moins riche en carbone reste uni au groupe CO et donne l'acide correspondant par fixation de OH ; l'autre radical alcoolique, qui était uni à CO^2, donne naissance en s'oxydant à un second acide gras. Il est à remarquer pourtant que l'oxydation ne se borne pas à la production de deux acides gras, mais qu'elle va toujours au delà en se portant sur ces premiers produits d'oxydation, même lorsque toute l'acétone n'est pas oxydée. Dans tous les cas, l'auteur a observé la production de CO^2, comme produit ultime, et toute la série des homologues inférieurs des acides gras formés nor-

(1) *Wiener Sitzungsberichte*, t. LXXIV, p. 237.

malement suivant la loi de M. Popoff; c'est au moins ce qu'indique l'analyse des sels d'argent des acides produits.

Contrairement à ce qu'ont annoncé MM. Chapman et Thorp, ainsi que M. Popoff, l'auteur a reconnu que les acides gras (caproïque, valérique, butyrique, propionique), soumis à l'action d'un mélange de bichromate et d'acide sulfurique en excès, donnent toujours naissance à de l'acide carbonique et à des homologues inférieurs.

Sur la nitrosotriacétonamine; par M. W. MEINTZ (1).

L'auteur a montré que la diacétonamine se transforme sous l'influence de l'acide nitreux en alcool diacétonique, ce qui établit qu'elle constitue l'amine primitive d'un alcool acétonique.

La triacétonamine se comporte différemment. Si elle constitue réellement une base amidée secondaire comme il est permis de le conclure d'après son mode de formation par l'acétone et la diacétonamine, elle devra donner un dérivé nitrosé par l'action de l'acide nitreux.

Lorsqu'on mélange des solutions neutres de chlorhydrate de triacétonamine et d'azotite de potassium et qu'on chauffe doucement vers 75-80°, le liquide se trouble et, après 1 à 2 heures, il se sépare une couche oléagineuse brunâtre à la surface de la solution. Cette couche se concrète par le refroidissement, en même temps que la solution laisse déposer de longues aiguilles déliées formées de la même substance, la *nitrosotriacétonamine*, dont une partie reste encore dissoute et peut être enlevée par l'éther; 20 grammes de triacétonamine fournissent 21 grammes de ce produit. On peut faire cristalliser la nitrosacétonamine dans l'eau bouillante; mais, outre qu'on perd toujours une partie du produit par volatilisation, une autre portion est décomposée. Il vaut mieux la dissoudre à chaud dans une petite quantité d'alcool et mélanger la solution, filtrée et refroidie à 50°, avec un peu d'eau, laisser refroidir, séparer les cristaux et traiter les eaux mères, chauffées à 50°, par une nouvelle quantité d'eau; on renouvelle cette opération tant qu'il se dépose de nouveaux cristaux. Ceux-ci doivent être lavés avec un peu d'alcool faible, puis avec

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXV, p. 1.

de l'eau. Il reste finalement un produit oléagineux épais, renfermant encore beaucoup de nitrosotriacétonamine.

La nitrosotriacétonamine $C^9H^{16}Az^2O^2$ fond à 72-73° en un liquide jaunâtre; densité = 1,14. Traitée par une quantité d'eau chaude insuffisante pour la dissoudre, elle se dépose en partie à l'état liquide. Elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther et cristallise en longues aiguilles. Elle se sublime déjà lentement au-dessous de son point de fusion. Elle est neutre.

Chauffée avec de la potasse concentrée, elle fournit une huile à odeur camphrée, insoluble dans les acides et dans les alcalis, qui est peut-être de la phorone. Le même produit se forme par l'ébullition prolongée avec l'eau; il se dégage en même temps de l'azote.

Lorsqu'on chauffe la nitrosotriacétonamine avec de l'acide chlorhydrique concentré, mais non fumant, elle se dissout en donnant une coloration d'abord jaune rouge puis jaune pâle. Si l'on chasse l'excès d'acide au bain-marie, la solution devient orange et épaisse, puis laisse déposer un produit cristallin. Après dessiccation complète, il reste une masse friable, qui est formée de deux sels, l'un très-soluble dans l'alcool, l'autre moins soluble. Ce dernier est assez facile à purifier.

La solution alcoolique, privée autant que possible du sel peu soluble, fournit encore un précipité pulvérulent par l'addition ménagée d'éther; une trop grande quantité d'éther produit un précipité sirupeux.

Les cristaux peu solubles dans l'alcool renferment 12,82 % d'azote et 15,91 % de chlore, ainsi que 8,13 d'eau, chiffres qui s'accordent avec la formule $C^9H^{15}Az^2OCl+H^2O$. C'est le chlorhydrate d'une base formée par une combustion intérieure de la nitrosotriacétonamine, provoquant l'élimination d'une molécule d'eau. Son chloroplatinate forme un précipité cristallin jaune, qu'il est difficile de faire cristalliser dans l'eau; on peut cependant, par l'évaporation de la solution aqueuse, obtenir ce sel en cristaux microscopiques confus (prismes orthorhombiques).

La base libre est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Elle cristallise dans l'eau en prismes orthorhombiques courts. L'oxalate acide est assez peu soluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool bouillant. L'auteur poursuit l'étude de cette base, dont le rendement est très-faible, ainsi que celle des autres produits de décomposition de la nitrosotriacétonamine.

Recherches sur la formation de l'essence de moutarde ; par M. Ern. SCHMIDT (1).

M. Gerlich ayant constaté que l'action du bromure d'allyle sur le sulfocyanate de potassium donne naissance à 0° au sulfocyanate d'allyle, tandis que si l'on chauffe, c'est son isomère, l'essence de moutarde ou isosulfocyanate d'allyle qui se produit (t. XXIV, p. 474), l'auteur a voulu rechercher si l'acide myronique ne donnerait pas aussi à froid le sulfocyanate d'allyle sous l'influence de la myrosine ; mais il a reconnu que si l'on mélange des solutions à 0° de myronate de potassium (de la moutarde noire) et de myrosine (de la moutarde blanche), il se forme immédiatement de l'isosulfocyanate d'allyle. Néanmoins, cette essence de moutarde renferme du sulfocyanate d'allyle ; car, traitée par une solution alcoolique de potasse, elle donne naissance à du sulfocyanate de potassium, caractérisé par sa réaction avec le chlorure ferrique.

Recherches sur le furfurol ; par M. Ad. BAEYER (2).

Dans une publication antérieure (t. XVII, p. 277), l'auteur a signalé des combinaisons du furfurol avec la résorcine et le pyrogallol, dont les caractères rappellent ceux de la chlorophylle. Cette analogie se poursuit dans les caractères spectroscopiques, ainsi que l'a reconnu M. Sacchse (2) ; aussi l'auteur a-t-il jugé intéressant de soumettre ces combinaisons à une étude plus approfondie.

L'acide chlorhydrique concentré ne modifie pas le furfurol pur ; l'addition d'un phénol produit une coloration bleue qui passe au vert lorsqu'on étend d'alcool. En réalité, la présence d'un phénol n'est pas nécessaire pour produire cette coloration, qu'on peut obtenir directement avec l'alcool furfurolique. D'après M. Limpricht, qui a découvert cet alcool (t. XIX, p. 465), celui-ci est coloré en rouge par les acides, ce que l'auteur attribue à la présence d'une impureté. Cet alcool s'obtient aisément par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse de furfurol, qu'on

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 187.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, pp. 355 et 695.

neutralise de temps en temps par l'acide acétique ; on enlève ensuite l'alcool furfurolique par agitation de la solution avec l'éther; la solution éthérée l'abandonne par l'évaporation à l'état sirupeux et, finalement, sous la forme d'un vernis ; celui-ci verdit immédiatement au contact de l'acide chlorhydrique.

L'auteur a soumis le furfurol à des expériences analogues à celles qui ont conduit M. Perkin à la synthèse de l'acide cinnamique.

Acide furfuracrylique. — On a maintenu en ébullition pendant huit heures 1 partie de furfurol avec 2 parties d'acétate de sodium et 4 parties d'anhydride acétique. Par le refroidissement, le mélange se prend en une masse cristalline soluble dans la soude. La solution alcaline, additionnée de HCl, fournit un abondant précipité d'aiguilles jaunâtres qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, après décoloration par le charbon.

On obtient ainsi des aiguilles incolores et fragiles, ayant plusieurs centimètres de longueur et ayant pour composition $C^7H^6O^3$. Ce corps, que l'auteur nomme acide furfuracrylique, est formé en vertu de l'équation :

$$C^4H^3O.CHO + CH^3.CO^2H = C^4H^3O.CH = CH.COOH + H^2O.$$

Cet acide, isomérique avec l'acide salicylique, présente une odeur de cannelle ; il fond à 135° et distille avec la vapeur d'eau. Il se dissout dans environ 500 fois son poids d'eau froide et dans beaucoup moins d'eau bouillante. L'acide chlorhydrique le dissout avec une couleur verte, assez stable ; il en est de même de l'acide sulfurique.

L'amalgame de sodium transforme l'acide furfuracrylique en *acide furfuropropionique* $C^7H^8O^3$. Celui-ci est assez soluble dans l'eau ; l'éther l'enlève facilement à sa solution aqueuse et l'abandonne par l'évaporation sous la forme d'une masse cristalline fusible à 50-51° ; il possède, mais à un plus haut degré, l'odeur de l'acide furfuracrylique. L'acide chlorhydrique le dissout avec une couleur jaune et le transforme en un nouvel acide, non volatil, dont l'auteur poursuit l'étude.

L'addition de brome à la solution aqueuse d'acide furfuropropionique fournit, avec un excès de brome et en chauffant à 100°, une huile dense et une solution aqueuse à laquelle l'éther enlève un produit qui reste, après évaporation de l'éther, sous la forme d'un liquide sirupeux à odeur de bromal et ne déposant que peu

le cristaux. Si l'on n'emploie qu'une seule molécule de brome pour 1 molécule d'acide furfuropropionique, à froid, on obtient un résultat plus net. La solution, privée de l'excès de brome par l'acide sulfureux et agitée avec de l'éther, lui abandonne un corps qui reste après évaporation sous la forme de cristaux brunâtres. Ceux-ci sont très-altérables, et l'auteur au lieu de chercher à isoler ce produit, l'a immédiatement oxydé par l'oxyde d'argent ; il a obtenu ainsi un nouvel acide qu'il nomme *acide furonique* et qui renferme $C^7H^8O^5$. Le produit immédiat de l'action du brome constitue l'aldéhyde $C^7H^8O^4$. Dans ces expériences, l'auteur a suivi la même marche que M. Limpricht dans l'oxydation de l'acide pyromucique $C^5H^4O^3$ par le brome ; dans cette oxydation, qui a lieu avec dégagement d'acide carbonique, il se forme de l'aldéhyde fumarique $C^4H^4O^3$ et ce dernier, oxydé par l'oxyde d'argent, produit l'acide fumarique. Dans l'action du brome sur l'acide furfuropropionique $C^7H^8O^3$, il ne se dégage, au contraire, pas de gaz carbonique.

Pour préparer l'acide furonique, on verse la solution provenant de l'action de Br^2 sur $C^7H^8O^3$ dans un ballon contenant 3 molécules Ag^2O et l'on fait digérer le tout à une température de 65 à 70°. On traite alors par HCl et on agite la solution avec l'éther. Celui-ci abandonne par l'évaporation des cristaux jaunâtres d'acide furonique.

Si le résidu de cette évaporation était rouge, cela indiquerait que l'oxydation est incomplète ; aussi faut-il, par des prises d'essais, s'assurer que l'oxydation est achevée. L'équation suivante rend compte de la formation de l'acide furonique.

$$C^7H^8O^3+Br^2+3Ag^2O=C^7H^6Ag^2O^5+2AgBr+H^2O+Ag^2.$$

On purifie l'acide furonique par cristallisation dans l'eau bouillante, avec intervention du noir animal. Il cristallise par le refroidissement en fines aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther. Il est soluble dans HCl concentré et dans l'acide sulfurique ; cette dernière solution est d'un jaune-rougeâtre. Il fond à 180°.

Le sel d'argent forme un précipité blanc qui a pour composition $C^7H^6Ag^2O^5$.

Acide hydrofuronique $C^7H^{10}O^5$. — Il a été obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur la solution aqueuse d'acide furonique. La solution neutralisée par l'acide sulfurique est agitée avec l'é-

ther. L'acide hydrofuronique reste après l'évaporation sous la forme d'une masse cristalline blanche, soluble dans l'eau. Le *sel d'argent* $C^7H^8Ag^2O^5$ est un précipité blanc, assez soluble dans l'eau bouillante.

Action de la potasse alcoolique sur l'acide bromisobutyrique; par MM. C. HELL et A. WALDBAUER (1).

MM. Hell et Lauber ont obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur l'acide α bromobutyrique, l'acide crotonique fusible à 70° (t. XXII, p. 363). Les auteurs ont soumis l'acide α bromoisobutyrique à la même action.

Cet acide, obtenu par l'action du brome à 140° sur l'acide isobutyrique, est une masse cristalline blanche, à peu près inodore. Il cristallise dans l'éther en grandes tables fusibles à 48°; il se solidifie à 47°5. Il distille à 198-200°. Densité à 60° = 1,5225; à 100°=1,500, par rapport à l'eau à la même température. Il irrite vivement la peau. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il fond sous l'eau, par suite sans doute d'une hydratation; séché ensuite dans le vide, il cristallise de nouveau avec ses caractères primitifs. L'eau bouillante le dédouble en HBr et acide oxy-isobutyrique, fusible à 80°. Une solution aqueuse de nitrate d'argent produit à froid une réaction analogue.

Le bromisobutyrate d'éthyle, obtenu par l'action de HCl sur la solution alcoolique de l'acide, bout à 160° (corr. 162°7) sous une pression de 746 millimètres (M. Markownikoff a indiqué 163°6 (corr.) sous 761^{m}9 de pression).

L'acide bromisobutyrique pur, en solution alcoolique, est ajouté lentement à une solution alcoolique de potasse; il se précipite du bromure de potassium et la réaction qui s'établit est assez vive pour faire bouillir l'alcool; il est bon de refroidir. La réaction terminée au bain-marie, on filtre, on sature l'excès de potasse par CO^2, on distille à siccité et on sursature le résidu par l'acide sulfurique étendu. Il se sépare ainsi un acide huileux qu'on distille avec la vapeur d'eau et qu'on purifie par sa transformation en sel de sodium. L'acide, remis en liberté de ce sel, distille, après plusieurs rectifications, à 180°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 448.

L'étude de cet acide et de ses sels montre qu'il constitue *l'acide éthoxy-isobutyrique* $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C(OC^2H^5)\text{-}COOH$. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée pénétrante et d'une saveur brûlante. Densité à 0°=1,0211 ; à 16°=1,0101. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, un peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement.

Sel d'argent $C^6H^{11}O^3Ag$. — Il cristallise dans l'eau bouillante en amas de belles lamelles blanches.

Sel de plomb $(C^6H^{11}O^3)^2Pb+H^2O$. — Beaux prismes transparents, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de baryum $(C^6H^{11}O^3)^2Ba+H^2O$. — Prismes transparents volumineux, solubles dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud.

Sel de zinc $(C^6H^{11}O^3)^2Zn$. — Lamelles nacrées solubles dans l'eau et dans l'alcool et se déposant par le refroidissement de la solution aqueuse saturée à chaud. La dessiccation le convertit en un sel basique insoluble (Les sels de Ba et Pb présentent la même particularité à 110°).

Le *sel de cuivre* est en lamelles vertes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de sodium* forme une masse cristalline grenue, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Sur l'oxydation de l'acide $C^{11}H^{20}O^2$ contenu dans le pétrole brut; par MM. C. HELL et E. MEDINGER (1).

Cet acide, que les auteurs (2) ont retiré du pétrole de Valachie, a été soumis à l'oxydation par l'acide chromique et par l'acide azotique de 1, 3 de densité. Dans les deux cas, il a fourni de l'acide acétique et un *acide nonylique* $C^9H^{18}O^2$, avec des traces seulement d'acide carbonique. La constitution de l'acide nonylique obtenu, dont on a analysé le sel d'argent, n'a pu, faute de matière, être approfondie.

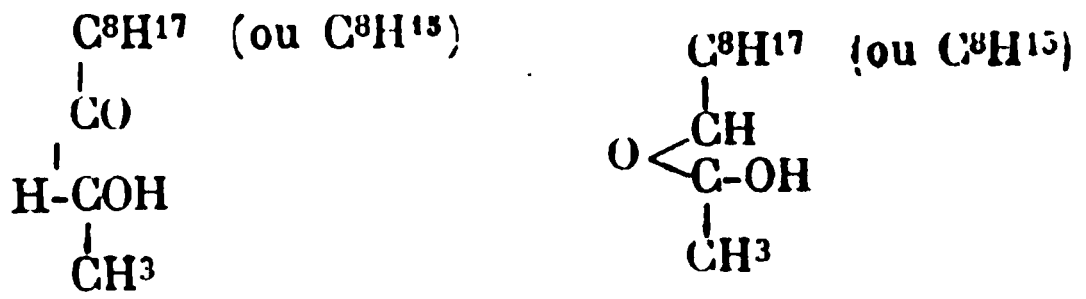
Ce résultat permet difficilement d'admettre dans l'acide du pétrole l'existence d'un groupe CO^2H, car la production des acides acétique et nonylique y suppose l'existence des groupes CH^3 et C^8H^{17} ou C^8H^{15}, suivant qu'on assigne à l'acide primitif la for-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 451.

(2) Voir *Bulletin*, t. XXIII, p. 410, où une transposition typographique a altéré le nom des auteurs.

mule $C^{11}H^{22}O^2$ ou $C^{11}H^{20}O^2$, groupes qui ne peuvent pas être réunis par le carbonyle.

Le caractère acide de l'acide du pétrole doit donc être dû à un groupement différent des atomes d'oxygène tel qu'il est représenté par exemple par les formules :



L'inaltérabilité de cet acide par la potasse en fusion et par l'acide nitreux, l'absence de produit d'addition avec le brome ne permettent pas d'admettre une double liaison entre deux atomes de carbone (1). D'autres caractères éloignent cet acide des acides gras proprement dits.

Sur la présence de l'acide aconitique dans la canne à sucre et dans le sucre brut de la canne; par M. Arno BEHR (2).

Les connaissances relatives aux produits qui accompagnent le sucre de betteraves sont assez étendues, mais on possède moins de données sur ceux qui accompagnent le sucre de canne. Payen a signalé parmi ces produits des matières albuminoïdes, grasses et colorantes, et les acides oxalique, acétique et malique.

Une solution de 200 grammes environ de sucre brut dans une petite quantité d'eau donne par l'addition d'alcool un précipité floconneux qui, dissous dans HCl puis additionné d'acétate d'ammoniaque, fournit de l'oxalate calcique.

(1) D'après les recherches de M. Gaess, l'aldéhyde valérique polymérisée $C^{10}H^{18}O$ fournit par l'oxydation un acide $C^{10}H^{18}O^2$, qui diffère par CH^2 de l'acide du pétrole mais qui possède des caractères tout différents. Ses sels sont plus stables. Il donne, par le brome, un produit d'addition cristallisé. L'oxydation par l'acide chromique le transforme en acides carbonique, acétique et valérique, ce qui permet de lui assigner la constitution

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}CH = CH\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}COOH.$$

L'acide du pétrole ne peut donc pas être envisagé comme un homologue de celui dérivé de l'aldéhyde valérique polymérisée. (*Note des auteurs.*)

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 351.

Pour rechercher les autres principes, l'auteur s'est servi d'une mélasse des Antilles, à moitié cristallisée. Les cristaux furent séparés par turbinage et la mélasse, additionnée d'un peu d'acide acétique, fut précipitée par l'acétate de plomb. Le précipité ainsi obtenu fut décomposé par H^2S et l'acide mis en liberté, purifié par la cristallisation de son sel ammoniacal, remis en liberté et cristallisé dans l'éther, se présentait en petites aiguilles mamelonnées fusibles à 172-173°. Son analyse, ainsi que celle de quelques-uns de ses sels (de Ca et Ag), s'accorde avec la composition de l'acide aconitique.

Ce qui pourrait permettre des doutes à l'égard de son identité avec ce dernier, c'est que le point de fusion de celui-ci est indiqué à 140°. Mais, ainsi que l'a reconnu l'auteur, avec de l'acide aconitique retiré de l'aconit et avec celui dérivé de l'acide citrique, ce point de fusion est trop bas, car il l'a trouvé situé à 168-169°; l'acide le plus pur fondait même à 187°. Ce point de fusion est du reste difficile à fixer, car l'acide aconitique se décompose en partie par la fusion.

Le produit examiné renfermait 0,149 °/₀ d'acide aconitique. Cet acide a été trouvé aussi dans les eaux de lavage du noir des raffineries, ainsi que dans certains sucres non raffinés. Enfin l'auteur l'a rencontré dans le jus de la canne, conservé à l'aide du phénol et n'ayant par conséquent pas subi d'altération.

Sur l'acide heptylique dérivé de l'œnanthol; par **M. Th. MEHLIS** (1).

Des 17 acides heptyliques isomériques prévus par la théorie, on en connaît quatre : *l'acide œnanthylique* dérivé de l'œnanthol; l'acide heptylique dérivé de l'heptane normal (Schorlemmer) ; celui obtenu à l'aide de l'iodure d'hexyle normal et du cyanure de potassium, formé aussi par oxydation de l'alcool heptylique primaire de l'essence d'heracleum (Franchimont) ; enfin, *l'acide iso-œnanthylique* dérivé de l'éthyl-amyle (Grimshaw). Les 3 premiers sont en général envisagés comme identiques dans les traités de chimie. Cette identité ne peut cependant être regardée comme démontrée et l'on trouve dans l'histoire de l'acide œnanthylique ordinaire quelques données contradictoires qui ont déterminé l'auteur à en reprendre l'étude.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXV, p. 358.

était relié à un flacon contenant de l'eau de baryte. Peu de temps après le commencement de l'ébullition, l'eau de baryte se troubla et durant 14 heures il y eut toujours un dégagement d'acide carbonique. En distillant ensuite, il ne passa que des traces de phénol. Celui-ci reste dans le résidu alcalin auquel il peut être enlevé par l'addition d'alcool et d'éther à l'état de phénate de potassium.

Ainsi le phénol décompose le carbonate potassique à l'ébullition ; il n'en est pas ainsi à froid ou à une douce chaleur.

Il se forme du phénylsulfate de potassium $C^6H^5.SO^4K$ par l'action du phénate de potassium sur le pyrosulfate de potassium en présence d'un peu d'eau. Cette réaction, que l'auteur a déjà fait connaître, s'étend à tous les composés phénoliques. Les combinaisons sulfuriques produites peuvent être facilement isolées du sulfate alcalin par l'alcool. Elles se distinguent toutes par la facilité avec laquelle elles se dédoublent en acide sulfurique et phénol correspondant par l'action des acides minéraux.

Sur les dérivés chlorés de la benzine ; par MM. F. BEILSTEIN et A. KOURBATOW (1).

La substitution de 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène par un même élément ou radical dans la benzine fournit 3 isomères qu'on peut désigner comme *symétriques*, *dissymétriques* et *à positions voisines*. Les auteurs ont déjà décrit en détail les 3 dichlorobenzines ; ils font connaître aujourd'hui les 3 isomères trichlorés et tétrachlorés.

Trichlorobenzines. — *Trichlorobenzine dissymétrique* (1.3.4) ou ordinaire. — Elle a été décrite en premier lieu par M. Jungfleisch. Les auteurs l'ont obtenue : par l'action de PCl^5 sur la *p. m. dichloraniline* (fusible à 71°,5) et sur la *p. o. dichloraniline* ordinaire (fusible à 63°). Elle fond à 16° et bout à 213°. L'acide nitrique concentré la dissout en la transformant en *trichloronitrobenzine*, fusible à 58° (AzO^2=5), la trichloraniline dérivée de cette dernière fond à 95-96°.

L'acide sulfurique fumant dissout la *trichlorobenzine* 1.3.4. Le sel barytique de l'*acide trichlorophénylsulfureux* produit $(C^6H^2Cl^3SO^3)^2Ba + 2H^2O$ cristallise en longues aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau. Le *sel de plomb*, également avec

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 270.

tillé fournit d'abord l'œnanthonitrile vers 170°, puis à 230-280° une masse cristallisable qui est l'œnanthylamide.

L'œnanthonitrile $C^7H^{13}Az$ est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, distillant de 175 à 178° ; densité à 22°=0,895. A froid, son odeur est légèrement aromatique et rappelle celle du géranium ; à chaud cette odeur est désagréable.

Œnanthylamide. — Le produit cristallin distillé de 230 à 280° est exprimé et purifié par sublimation. L'œnanthylamide pure est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther ; sa solution aqueuse l'abandonne par l'évaporation en lamelles irisées, et sa solution alcoolique en cristaux aciculaires qui sont de petits prismes clinorhombiques à faces terminales inclinées. Cette amide fond à 94-95° ; l'ébullition avec l'eau et encore mieux avec les alcalis la convertit en acide œnanthylique et ammoniaque. Chauffée doucement, elle se sublime ; elle distille à 250-258°.

L'amide obtenue à l'aide de l'anhydride œnanthylique présente les mêmes caractères.

L'anhydride œnanthylique $(C^7H^{13}O)^2O$, obtenu par le procédé général de préparation des anhydrides, est un liquide limpide, épais, distillant à 268-271°, sans décomposition. Densité=0,932 à 21°.

Ces recherches rectifient quelques-unes des données relatives à l'acide œnanthylique. Mais les petites différences que cet acide présente avec les autres acides heptyliques ne nous paraissent pas suffisantes pour conclure à une identité ou à une isomérie.

Action de l'acide azotique fumant sur le gaz d'éclairage ; par M. T. AKESTORIDES (1).

Du gaz d'éclairage fut dirigé à travers de l'acide azotique fumant rouge jusqu'à ce qu'il se séparât des cristaux et une couche brune. La couche la plus dense abandonne des torrents de vapeurs intenses quand on la chauffe ; en même temps la quantité des cristaux augmente. Les cristaux sont de *l'acide oxalique*.

La couche légère renferme des dérivés nitrés qui distillent, l'un à 205°, l'autre à 222° ; c'est de la *nitrobenzine*, accompagnée de nitrotoluène, et peut-être d'un dérivé nitré de la naphtaline.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xv, p, 62.

L'acide oxalique a dû se former aux dépens du toluène et du xylène, ainsi que l'auteur en a directement constaté la possibilité, en dirigeant leurs vapeurs entraînées par un courant d'hydrogène et d'acide carbonique, dans de l'acide nitrique fumant. La benzine ne donne pas ainsi d'acide oxalique.

L'éthylène donne aussi naissance facilement à cet acide, en même temps qu'à un peu d'oxyde de carbone (1).

Recherches sur l'acide mellique; par MM. Ad. CLAUS et POPPE (2).

Pour retirer l'acide mellique du mellate d'ammonium terreux (mellite), les auteurs le font digérer à une douce chaleur avec de l'ammoniaque concentrée, pendant 12 heures, portent alors à l'ébullition, filtrent bouillant, évaporent à sec le liquide filtré noir et chauffent le résidu pendant quelques heures à 120-130°. Le résidu repris par l'eau bouillante fournit une solution presque incolore de mellate d'ammonium pur ; on transforme ce sel en mellate de plomb insoluble qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

Évaporés avec de l'acide chlorhydrique, les mellates neutres perdent une partie de leur base et donnent des sels acides, solubles dans l'alcool ; le sel acide d'ammonium ainsi obtenu est cristallisable. Ces sels acides se produisent inversement lorsqu'on chauffe les chlorures correspondants avec l'acide mellique.

Les solutions d'acide mellique donnent avec les solutions ammoniacales de magnésie un précipité cristallin dense qui est un *mellate ammoniaco-magnésien* $C^{12}H^{12}(AzH^4)^2Mg^2+15H^2O$ peu soluble dans l'eau bouillante et cristallisable en prismes brillants et vitreux. Il existe de même un mellate de potassium et de magnésium.

Les auteurs ont entrepris l'étude de l'action du zinc-méthyle sur l'hexachlorure mellique $C^{12}O^6Cl^6$, dans l'espoir d'obtenir une acétone sextuple. Mais l'hexachlorure mellique ne s'obtient qu'accompagné de beaucoup de produits secondaires par l'action de PCl^5 sur l'acide mellique. On le purifie par cristallisation dans l'éther, qui ne dissout que difficilement les autres produits. Il cristal-

(1) Voir l'article de M. Berthelot sur la présence de la benzine dans le gaz d'éclairage, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 585.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 559.

lise en prismes durs et brillants, fusibles à 190° et sublimables vers 240°. Il existe également un oxychlorure $C^{12}O^{8}Cl^{2}$.

Production du phénol dans la putréfaction des matières albuminoïdes; par **M. E. BAUMANN** (1).

Si l'on abandonne pendant 6 jours à 40° du blanc d'œuf avec du pancréas et de l'eau, il se forme constamment, outre l'indol et diverses autres substances décrites par M. Nencki, une certaine quantité de phénol.

On distille le liquide putréfié, on agite le liquide distillé avec de l'éther, on distille la solution éthérée et l'on traite le résidu par la potasse pour le distiller ensuite avec l'eau aussi longtemps qu'il passe de l'indol. Celui-ci s'obtient ainsi très-pur. Le résidu de la distillation est alors acidulé et distillé de nouveau. Le phénol distille et peut être caractérisé et dosé par l'action de l'eau de brome, qui le transforme en tribromophénol.

100 grammes de fibrine humide avec 100 grammes de pancréas et 300 centimètres cubes d'eau ont fourni ainsi $0^{gr},073$ de tribromophénol.

Observations sur le phénol: par **M. E. BAUMANN** (2).

Dans la séparation de petites quantités de phénol des acides gras volatils, par la distillation en présence d'un carbonate alcalin, la majeure partie du phénol est retenue, contrairement aux prévisions. En effet, si l'on arrête la distillation lorsque le liquide qui passe n'accuse plus de phénol par l'addition d'eau de brome et si l'on neutralise ensuite le résidu par l'acide acétique, sans pourtant lui enlever complétement son alcalinité, on obtient une nouvelle quantité de phénol par la distillation. Ce fait est contraire à l'assertion de Runge, d'après laquelle le phénol ne décompose pas les carbonates. Cette assertion est directement détruite par l'expérience suivante. L'auteur a fait bouillir 6 grammes de phénol avec 15 grammes de carbonate de potassium et 75 centimètres cubes d'eau, au réfrigérant ascendant ; celui-ci

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 685
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. ix, p. 681.

nitrile ; mais ce corps donne naissance à une substance bien cristallisée, qui se produit surtout au rouge blanc avec un courant lent de vapeur d'acétanilide. Le produit distillé donne d'abord de l'acide cyanhydrique, de la benzine et de l'aniline, puis, de 240 à 300°, le corps cristallisé. Ce corps est peu soluble dans l'alcool, ce qui permet de le séparer facilement de l'excès d'acétanilide. Il cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 233°. L'acide chlorhydrique sous pression décompose ce produit en aniline et acide carbonique. En un mot, ce corps présente tous les caractères de la *diphénylurée* $C^{13}H^{12}Az^2O$, dont il possède aussi la composition. Sa formation a lieu d'après l'équation

$$2C^6H^5.HAz.COCH^3=(C^6H^5HAz)^2CO+CH^3.CO.CH^3.$$

Il est vrai que l'auteur n'a pas pu constater la production d'acétone ; ce produit est probablement remplacé par de l'hydrure d'éthyle et de l'oxyde de carbone ; ce dernier existe en abondance dans les gaz dégagés.

Formation d'indol par l'éthylaniline ; par MM. Ad. BAEYER et H. CARO (1).

Les auteurs sont amenés par la publication du travail précédent à annoncer, comme prise de date, la production d'indol par le passage des vapeurs d'éthylaniline à travers un tube chauffé au rouge. C'est la méthode la plus avantageuse pour obtenir l'indol, dont les auteurs poursuivent l'étude.

Sur la substitution de Br et de SO^3H par l'hydrogène dans les acides phénylsulfureux ; par M. H. LIMPRICHT (1).

La substitution inverse de l'hydrogène au brome peut se faire dans beaucoup de cas par l'action de l'acide iodhydrique en présence du phosphore, mais si le composé ainsi traité renferme plusieurs atomes de brome, ceux-ci sont simultanément enlevés. L'emploi de l'acide chlorhydrique permet au contraire d'effectuer les remplacements successifs des divers atomes de Br par H.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 692.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 315.

Ainsi en chauffant l'acide tribromamidophénylsulfureux avec de l'acide chlorhydrique concentré et du phosphore amorphe, de 140 à 160°, l'auteur a obtenu successivement les acides

$C^6H^2Br^2(AzH^2).SO^3H$, $C^6H^3Br(AzH^2).SO^3H$ et $C^6H^4(AzH^2).SO^3H$.

L'acide chlorhydrique concentré détermine de même la substitution de SO^3H par H, mais la température nécessaire pour produire cette substitution inverse varie beaucoup avec la nature des acides sulfo-conjugués ; pour les uns elle est de 140 a 150°, pour d'autres il faut la porter jusqu'à 200 et même 250°.

Le groupe SO^3H peut aussi être remplacé par AzO^2, par l'action de l'acide nitrique.

Sur les acides phénylsulfureux ortho-substitués : par M. BAHLMANN (1).

Ces acides, dans lesquels les substitutions portent sur la position *ortho*, sont plus difficiles à obtenir en grande quantité que les dérivés *méta* ou *para*. L'auteur s'est donné la peine, néanmoins, de préparer des quantités notables d'acide ortho-amidophénylsulfureux, devant servir de point de départ pour l'obtention des autres dérivés ortho.

Les eaux-mères du métanitrophénylsulfite de calcium donnent par la réduction un mélange des trois acides amidés. L'acide *méta* cristallise en fines aiguilles faciles à séparer par lévigation des cristaux compactes des acides *para* et *ortho*. Pour séparer ces derniers, on les chauffe à 100° ; l'acide *para* se déshydrate et tombe en poussière et peut alors être séparé, par tamisage, de l'acide *ortho* qu'on purifie ensuite par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante.

Traité par le brome, l'acide ortho-amidophénylsulfureux donne l'acide dibromé (Br = 3 et 5) en même temps qu'une petite quantité d'*acide monobromé* $C^6H^4Br.AzH^2.SO^3H+H^2O$ ($SO^3H=1$; $AzH^2=2$; $Br=5$). On soumet les sels de baryum de ces acides à plusieurs cristallisations ; le sel de l'acide monobromé est le plus soluble et cristallise en petites lamelles. L'acide monobromé libre cristallise en aiguilles soyeuses blanches, peu solubles dans l'eau froide. Il a été caractérisé par sa transformation (action de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 317.

HBr sur le dérivé diazoïque) en acide para-dibromophénylsulfureux, dont le chlorure fond à 71° et cristallise facilement. Cet acide métabromé est identique avec celui qu'a décrit M. Thomas (t. XXVIII, p. 184).

Acide orthobromophénylsulfureux (1, 2). — Il a été préparé par l'action de HBr sur le dérivé diazoïque de l'acide orthoamidé. Pour l'obtenir pur, il faut le transformer en chlorure. Celui-ci n'est pas oléagineux comme on l'avait annoncé (t. XXIV, p. 395), mais cristallise en prismes fusibles à 51° (1).

Traité par l'acide nitrique chaud, cet acide orthobromé fournit deux acides nitrobromés qu'on sépare par cristallisation de leurs sels de baryum ; l'un de ces sels cristallise en aiguilles ; l'autre, qui ne se forme qu'en petite quantité, en lamelles.

L'*acide nitrobromophénylsulfureux* (1, 2, 5 ; AzO^2=5), séparé de son sel barytique, cristallise en grands prismes aplatis, solubles, fusibles à 130-135° et renferment $2H^2O$ qu'ils perdent par la fusion.

Ses *sels d'ammonium*, de *potassium*, et de *sodium* cristallisent en fines aiguilles anhydres.

Le *sel de baryum* $(C^6H^3(AzO^2)Br.SO^3)^2Ba+5H^2O$ forme des aiguilles peu solubles. Le *sel de calcium* est en aiguilles solubles, renfermant $4H^2O$.

Sel de zinc. — Prismes transparents, solubles, renfermant $7H^2O$.

Sel de plomb. — Aiguilles solubles, contenant $5H^2O$.

Sel d'argent $C^6H^3(AzO^2)BrSO^3Ag$. — Aiguilles jaunâtres, peu solubles.

Chlorure $C^6H^3(AzO^2)Br.SO^2Cl$. -- Grandes tables rhomboïdales, fusibles à 92°.

Amide $C^6H^3(AzO^2)Br.SO^2(AzH^2)$. — Aiguilles brillantes, fusibles à 205°.

Acide amidobromophénylsulfureux $C^6H^3(AzH^2)Br.SO^3H$ (1,2,5). — Cristaux rhomboédriques efflorescents, renfermant $2H^2O$, ou aiguilles anhydres, peu solubles dans l'eau. Il se forme par la réduction de l'acide nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique. Les sels de Pb, Ba et Ag sont solubles dans l'eau et leur solution rougit par la concentration.

(1) De même, le *chlorure de l'acide orthochlorophénylsulfureux*, indiqué comme liquide, cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 28°,5 L'*amide* fond à 188°.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, cet acide amidé fournit l'acide métamidophénylsulfureux. Son dérivé diazoïque fournit l'acide paradibromophénylsulfureux par l'action de HBr.

Acide nitrobromophénylsulfureux. — Le second acide nitré dérivé de l'acide orthobromé n'a été obtenu qu'en trop petite quantité pour qu'on pût arriver à établir sa constitution. Son sel de baryum est anhydre. Son *chlorure* fond à 97° et son *amide* à 215°.

L'acide amidé qui en dérive cristallise en prismes peu solubles.

Acide ortho-iodophénylsulfureux ($SO^3H=1$; $I=2$). — Il a été obtenu par l'action de IH sur le dérivé diazoïque de l'acide ortho-amidé. Le sel de potassium $C^6H^4I.SO^3K+H^2O$ est en cristaux incolores. Le sel de baryum cristallise en aiguilles anhydres, peu solubles.

Le *chlorure* $C^6H^4I.SO^2Cl$ est en prismes limpides, fusibles à 51°.

L'*amide* $C^6H^4I.SO^2(AzH^2)$ est en lamelles fusibles à 170°.

Nouvelle synthèse d'acides gras aromatiques; par MM. M. CONRAD et W.-R. HODGKINSON (1).

Le sodium n'agit que très-lentement à froid sur l'acétate de benzyle ; mais à 120° l'action est tumultueuse et il se dégage de l'hydrogène. Le produit brun de la réaction (12 grammes de sodium pour 300 grammes d'acétate de benzyle), versé dans l'eau, fournit une couche oléagineuse légère ; on sépare celle-ci et on agite la solution aqueuse avec de l'éther; le résidu de la solution éthérée produite est ajouté à la couche principale et le tout est rectifié. On obtient ainsi de l'acétate de benzyle non modifié et un liquide bouillant au delà de 300°.

Ce dernier a pour composition $C^{16}H^{16}O^2$, qui est celle du β *phénylpropionate* ou *hydrocinnamate de benzyle* (hydrocinnaméine). L'acide correspondant, obtenu en saponifiant cet éther par la baryte et décomposant le sel de baryum par HCl, a pour composition $C^9H^{10}O^2$; il fond à 46°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 254.

Quant à la solution aqueuse, elle renferme de l'acétate et de l'hydrocinnamate de sodium.

La réaction du sodium sur l'acétate de benzyle peut se représenter par l'équation :

$$4\left(\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CO^2.C^7H^7\end{matrix}+Na^2=2\right)\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CO^2Na\end{matrix}+2\begin{matrix}CH^2.C^7H^7\\ |\\ CO^2.C^7H^7\end{matrix}+H^2.$$

L'hydrocinnamate de sodium résulterait d'une action secondaire du sodium sur l'hydrocinnaméine.

Si l'on chauffe au bain-marie du butyrate de potassium avec une solution alcoolique de chlorure de benzyle, on obtient le *butyrate de benzyle*, liquide aromatique bouillant à 235°. Le sodium agit sur cet éther en produisant le *phénylvalérianate de benzyle* qui, par saponification, fournit l'*acide phénylvalérianique*. Cet acide est insoluble dans l'eau et fond à 78°.

Préparation de la propylbenzine normale; par MM. E. PATERNO et SPICA (1).

Les auteurs préparent cet hydrocarbure en faisant tomber peu à peu du zinc-éthyle dans du chlorure de benzyle et distillant ensuite le produit dans un courant de vapeur d'eau. Ce produit bout de 156 à 158°. Densité à 0°=0,881. Son dérivé sulfoconjugué forme des sels cristallisables. Fondus avec la potasse, ces sels fournissent le *propylphénol* $C^6H^4<\begin{matrix}C^3H^7\\ OH\end{matrix}$ qui bout vers 230° et qui donne un dérivé méthylique bouillant à 210-215°.

Sur la butylbenzine; par M. L. BALBIANO (2).

L'auteur a obtenu un nouveau cymène, la *butylbenzine normale* C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3, en faisant bouillir avec du sodium un mélange à molécules égales de bromure de butyle et de bromobenzine, dissous dans la benzine (3).

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 294. — Corresp. italienne.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 296 et 890. — Corresp. italienne.

(3) Ce carbure a déjà été décrit par M. Radsiszewski sous le nom de *phénylbutyle* (t. xxvi, p. 407).

C'est un liquide incolore, à odeur aromatique qui ne rappelle pas celle du cymène, bouillant à 179°5-180°5 (pression de 748^{mm}), inactif sur la lumière polarisée, et ne se solidifiant pas à — 15°. Densité à 0°=0,875; à 15°=0,864; à 99°3=0,794.

En traitant la butylbenzine normale par l'acide sulfurique fumant, puis saturant par la baryte, l'auteur a obtenu deux sels. L'un, peu soluble et anhydre $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba$; l'autre, soluble et beaucoup plus abondant, renfermant 2 molécules H^2O. A ce dernier, correspond un sel de plomb, également avec $2H^2O$. Quant au sel de baryum anhydre, il fournit un sel de plomb renfermant H^2O; un sel de zinc avec $7H^2O$ et un sel de manganèse avec $6H^2O$; tous ces sels cristallisent facilement et sont très-solubles dans l'eau. Les acides correspondants cristallisent mal et sont déliquescents.

Sur les dérivés benzoylés de l'orthoparadiamidophénol; par M. K. STUCKENBERG (1).

L'auteur prépare le diamidophénol α en réduisant le dinitrophénol α par l'étain et l'acide chlorhydrique, dans les rapports de 1 : 4 : 12, suivant les indications de M. E. Henking (2). Au lieu de précipiter tout l'étain par H^2S, il traite le sel stanneux double par un excès de HCl, qui précipite le chlorhydrate de diamidophénol en aiguilles dures et incolores. La base de ce sel est très-instable et ne peut pas être isolée.

Pour en obtenir les dérivés benzoylés, le chlorhydrate a été chauffé avec du chlorure de benzoyle, d'abord à 70-80°, température à laquelle s'établit la réaction, puis à 200°; le mélange entre alors en ébullition et se transforme en un sirop qui durcit par le refroidissement. On enlève l'excès de chlorure de benzoyle par le bicarbonate de sodium, puis on reprend le résidu par l'alcool bouillant qui en dissout une partie et en laisse une autre insoluble. La partie soluble est le dérivé dibenzoylé; la partie insoluble, le dérivé tribenzoylé.

Dibenzoyle α diamidophénol $C^6H^3(Az.CO.C^6H^5)^2.OH$. — L'eau le sépare de sa solution alcoolique sous la forme d'un précipité cristallin qu'on purifie par plusieurs traitements semblables, puis

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 380.
(2) *Inaugural-Dissertation*, Gœttingue, 1873.

par cristallisation dans l'alcool, qui l'abandonne en lamelles brillantes, fortement colorées. Il cristallise dans la benzine en petits cristaux rougeâtres, fusibles à 187-188°. Il est soluble dans l'aniline, l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique; moins soluble dans la benzine, très-peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau. Vus au microscope, ses cristaux se présentent en prismes probablement tricliniques.

Traité par l'acide nitrique fumant, il fournit un dérivé *mononitré* qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunes.

Tribenzoyle-αdiamidophénol $C^6H^4Az(COC^6H^5)^2AzH(COC^6H^5)OH$. — La partie insoluble dans l'alcool ne se dissout que difficilement dans l'acide acétique glacial, d'où elle se dépose en cristaux microscopiques incolores. Le tribenzoyle-α diamidophénol fond à 231-233° ; il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Il se dissout facilement dans l'aniline chaude.

Synthèse d'acides et d'acétones par l'oxychlorure de carbone : par MM. W. MICHLER et A. GRADMANN (1).

Action de $COCl^2$ *sur la diéthylaniline.* — La diéthylaniline absorbe à froid le gaz phosphogène et se prend en une masse cristalline, qui en absorbe une nouvelle quantité si on la chauffe pour la faire fondre. Le produit de la réaction, lavé à l'eau, est traité par l'acide acétique, qui dissout la diéthylaniline en excès, puis par l'alcool froid, pour enlever une matière colorante. Enfin, on fait cristalliser le produit dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en lamelles jaunâtres, fusibles à 188°. Ce composé est un *acide diéthylamidobenzoïque*. Son sel d'argent, obtenu par précipitation du sel ammoniacal, renferme $C^6H^4.Az(C^2H^5)^2.CO^2Ag$. Son chloroplatinate $(C^6H^4Az(C^2H^5)^2COOH.HCl)^2PtCl^4$, forme de petits cristaux rouges. L'acide lui-même a été analysé. Sa formation a lieu par l'action de l'eau sur le chlorure correspondant, qui est le produit immédiat de la réaction :

$$C^6H^5Az(C^2H^5)^2+COCl^2=C^6H^4<\begin{matrix}Az(C^2H^5)^2\\COCl\end{matrix}+HCl.$$

Il est identique avec celui qu'on obtient par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'acide paramidobenzoïque, en présence de la potasse alcoolique. Il constitue donc l'acide para-diéthylamidobenzoïque.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1912.

Action de la diéthylaniline sur le chlorure diéthylamidobenzoïque. — Le produit de la réaction de $COCl^2$ sur la diéthylaniline, chauffé à 120° avec une nouvelle quantité de cette base, fournit une masse cristalline colorée en bleu, qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on traite ensuite par l'acide chlorhydrique ; une partie du produit se transforme en chlorhydrate qui se dissout, l'autre se sépare à l'état cristallin. On purifie cette portion par cristallisation dans l'alcool. Ce dernier abandonne le produit, par évaporation, en beaux cristaux, fusibles à 70°. Tables dissymétriques.

Ce produit est l'*hexéthyltriamidodibenzoyle-benzine :*

$$C^6H^3Az(C^2H^5)^2 < \begin{matrix} CO.C^6H^4Az(C^2H^5)^2 \\ CO.C^6H^4Az(C^2H^5)^2 \end{matrix};$$

Quant à la solution chlorhydrique, elle donne, par l'addition de soude, une autre base qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 95-96° ; celles-ci constituent la *tétréthyldiamidobenzophénone :*

$$CO < \begin{matrix} C^6H^4Az(C^2H^5)^2 \\ C^6H^4Az(C^2H^5)^2 \end{matrix},$$

on a analysé son chloroplatinate.

Ces deux produits se forment simultanément, mais on peut les obtenir chacun isolément si l'on opère comme pour les dérivés méthylés correspondants (voir t. XXVIII, p. 286).

Sur les dérivés azoïques du diphényle; par **M. M. WALD** (1).

L'auteur a soumis les dinitrodiphényles isomériques à l'action de l'amalgame de sodium dans l'intention d'obtenir l'*azodiphényle* $\begin{matrix} C^6H^4\text{-}Az \\ | \quad\quad \| \\ C^6H^4\text{-}Az \end{matrix}$, isomérique ou identique avec l'azophénylène de M. Claus ; mais il a obtenu d'autres produits.

Paradinitrodiphényle. — On ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium à 5 % au paradinitrodiphényle en suspension dans l'alcool. Il se transforme ainsi en une poudre rouge qu'on lave à l'alcool, au chloroforme et à l'éther et qu'on fait cristalliser dans l'aniline bouillante. Ce produit a pour composition $C^{24}H^{16}Az^4O^5$ et constitue probablement le *paradinitrazoxydiphényle :*

$$\begin{matrix} C^6H^4(AzO^2) & & C^6H^4(AzO^2) \\ | & & | \\ C^6H^4 & —Az— & Az-C^6H^4 \\ & \diagdown O \diagup & \end{matrix}$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 137.

Il forme une poudre cristalline rouge brique, fusible à 255°. Chauffé plus fort, il charbonne et émet des vapeurs jaunes. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur rouge. L'acide azotique concentré le transforme à chaud en une combinaison jaune, soluble dans la benzine, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé à 115°, avec une solution de sulfure ammonique, il donne de la benzidine comme seul produit de réduction. L'auteur a trouvé pour la benzidine le point de fusion 122°; le point indiqué généralement est 118°.

Isodinitrodiphényle. — Il donne, par l'action de l'amalgame de sodium, un produit insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement sous la forme d'une poudre jaune. Ce corps est soluble dans la benzine et dans le chloroforme. Il fond à 187° et se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur rouge brun. Il a pour composition $C^{24}H^{16}Az^4O^4$ ou $C^{24}H^{18}Az^4O^4$; la première formule en ferait l'*isodinitrazodiphényle* $\begin{matrix} C^6H^4(AzO^2) & C^6H^4(AzO^2) \\ | & | \\ C^6H^4\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^4 & \end{matrix}$; la seconde, le dérivé hydrazoïque correspondant.

Sur quelques dérivés du dithymyle-trichloréthane; par M. Em. JAEGER (1).

Le dithymyle-trichloréthane $CCl^3.CH<\begin{matrix}C^{10}H^{12}OH \\ C^{10}H^{12}OH\end{matrix}$, produit par l'action du thymol sur le chloral (*Voir* t. XXIII, p. 367), cristallise dans l'alcool en cristaux clinorhombiques fusibles à 194° et renfermant 1 molécule d'alcool de cristallisation.

Traité par les agents oxydants, il fournit la thymoquinone. Chauffé en solution alcoolique, avec de la poudre de zinc, il échange son chlore contre de l'hydrogène pour donner le *dithymyléthane* $CH^3.CH(C^{10}H^{12}OH)^2$ en même temps que le *dithymyléthène* $CH^2 = C(C^{10}H^{12}OH)^2$. Le premier cristallise en grandes lames blanches, fusibles à 180°, insolubles dans l'eau, solubles dans la plupart des dissolvants habituels.

Le dithymyléthène cristallise en aiguilles fusibles à 170-171°, moins solubles en général que le dithymyléthane. Les cristaux

(1) *Chemical News*, t. xxxv, p. 36 et *Journal of the chemical Society*, 1877, p. 262.

verts qu'il donne, par l'action du ferricyanure de potassium (t. XXIII, p. 368), ont pour composition $C^{44}H^{54}O^4$; ils fondent à 214-215°. Si cette action a lieu sur la solution alcoolique, additionnée d'une petite quantité de carbonate sodique ou ammonique, on obtient un précipité floconneux rouge, soluble dans le chloroforme qui abandonne ce corps en cristaux d'un rouge foncé, ayant pour composition $C^{22}H^{26}O^2$. Ce corps fond à 215° en un liquide brun. Il est facilement décomposé par les acides et par les alcalis. Sa solution alcoolique, mélangée avec une solution de dithymyléthène, laisse déposer, par l'évaporation, des cristaux verts du corps $C^{44}H^{54}O^4$, qui représente donc une quinhydrone. L'auteur le désigne sous le nom de *dithymyle-quinhydronéthène*, et le corps rouge sous celui de *dithymyle-quinonéthène*. L'acide sulfureux réduit facilement ce dernier à l'état de dithymyléthène, avec production secondaire de produits résineux, si la réduction a lieu à 100°.

Sur l'acide purpuroxanthocarbonique, nouvelle substance accompagnant la purpurine naturelle; par MM. E. SCHUNCK et H. RŒMER (1).

Dans la purification de la purpurine commerciale, par cristallisation de la combinaison aluminique dans l'eau, les auteurs ont remarqué qu'une partie de cette combinaison n'était pas décomposée par HCl étendu et froid, mais seulement par HCl étendu et bouillant. Ils ont obtenu ainsi une substance orange, différente de la purpurine et des produits signalés par MM. Schutzenberger et Schiffert, comme accompagnant cette dernière. Cette même substance accompagne la purpurine, purifiée par le procédé ci-dessus, et reste dans les eaux-mères de la cristallisation de cette purpurine dans l'alcool, en même temps que de l'alizarine, de la purpuroxanthine et un autre corps, soluble seulement dans la baryte bouillante.

Ces eaux mères furent évaporées à sec et le résidu repris par l'eau bouillante, qui dissout de préférence l'acide purpuroxanthocarbonique, c'est-à-dire la nouvelle matière orange. Quelques gouttes de HCl le précipitent de nouveau de sa solution en flocons volumineux oranges. On le purifie en le transformant en sel

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 172.

barytique insoluble, par l'ébullition avec l'eau de baryte, la mettant de nouveau en liberté et la faisant cristalliser dans l'acide acétique.

L'acide purpuroxanthocarbonique fond à 231°. Déjà à 232-239°, il se dédouble en purpuroxanthine, fusible à 264°, et acide carbonique. L'alcool faible bouillant le dissout avec une couleur jaune et l'abandonne par le refroidissement en aiguilles d'un jaune d'or, devenant mates à 50°, en perdant de l'eau ; si la solution est concentrée, elle abandonne quelquefois des lamelles dorées et brillantes.

Il cristallise dans l'acide acétique bouillant en lamelles ; sa solution acétique offre une fluorescence verte. Il est moins soluble dans l'eau que la purpurine, soluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther ; ce dernier l'abandonne en aiguilles jaunes. Il se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur jaune foncée ; cette solution ne présente au spectroscope qu'un affaiblissement des rayons bleus. La potasse le dissout avec une couleur intermédiaire entre celles que produit la purpurine et la purpuroxanthine ; à chaud, il se forme de la purpurine. L'ammoniaque le dissout comme la potasse ; le carbonate de sodium, avec une couleur jaune. Le sel de baryum est cramoisi et insoluble dans l'eau ; il en est de même du sel calcique. L'alun le dissout à l'ébullition, avec une couleur jaune orange foncé et l'abandonne en grande partie par le refroidissement ; la solution ne présente pas de spectre d'absorption, sauf une diminution des rayons bleus.

La solution alcoolique d'acide purpuroxanthocarbonique donne, avec l'acétate de plomb, un précipité orange, insoluble dans un excès de sel de plomb. Les sels ferriques dissolvent cet acide avec une couleur rouge brun. Les mordants d'alumine sont teints en orange ; ceux de fer, en brun faible (1).

L'analyse du produit séché à 120° conduit à la formule $C^{14}H^7(CO^2H)O^4$, que justifie le dédoublement en CO^2 et purpuroxanthine. Les auteurs se proposent d'en tenter la synthèse.

(1) La plupart de ces caractères concordent avec ceux de la *purpurine t*, décrite par M. Rosenstiehl (t. XXVIII, p. 219); seulement celle-ci fond à 180°.

Recherche de petites quantités d'alizarine dans la purpurine; par MM. E. SCHUNCK et M. RŒMER (1).

Il est facile de reconnaître au spectroscope de petites quantités de purpurine mélangées à l'alizarine, mais il n'en est plus ainsi pour le cas inverse.

L'indication de M. Schutzenberger, que la solution saturée de purpurine dans l'alun ne dépose rien par le refroidissement, n'est pas fondée. La combinaison d'alumine et de purpurine se dépose presque entièrement par le refroidissement. L'alizarine présente le même caractère, avec cette différence que sa laque aluminique est moins soluble que celle de la purpurine.

L'action de l'air sur les solutions de purpurine et d'alizarine dans la potasse fournit un moyen de reconnaître de petites quantités de cette dernière dans la purpurine.

On dissout 1 gramme de purpurine, renfermant, par exemple, 1 °/₀ d'alizarine, dans la soude et on abandonne la solution à l'air jusqu'à ce qu'elle soit presque incolore et que les bandes d'absorption de la purpurine n'apparaissent plus par une nouvelle addition d'alcali. La purpurine est alors détruite et l'alizarine peut être précipitée par l'acide chlorhydrique, dissoute dans l'éther et examinée au spectroscope; son spectre n'est nullement influencé par les produits de décomposition de la purpurine.

On peut ainsi reconnaître 1 °/₀ d'alizarine dans 5 milligrammes de purpurine.

Sur la constitution de la pseudopurpurine, suite des recherches sur les matières colorantes de la garance; par M. A. ROSENSTIEHL (2).

L'auteur regarde l'acide purpuroxanthocarbonique de MM. Schunck et Rœmer comme identique avec l'orange de garance de Runge et avec la purpurine ε qu'il a décrite récemment, identité que ces savants laissent eux-mêmes entrevoir. M. Rosenstiehl, qui admet l'exactitude des analyses de MM. Schunck et Rœmer montre que cette substance est un produit de réduction de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 175.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 559.

la pseudopurpurine, qui est elle-même un dérivé carbonique de la purpurine, contrairement à l'opinion admise qui en fait une tétroxyanthraquinone. Chauffée en effet à 180°, elle se transforme en purpurine et acide carbonique, sans l'intervention d'aucun autre corps ; la perte de poids, due au départ de CO^2 a été trouvée de 14,4 %, tandis que le calcul exige 14,6.

La pseudopurpurine ayant pour composition $C^{14}H^8O^5.CO^2$ soit $C^{15}H^8O^7$, il y a entre elle et la purpurine ε ou acide purpuroxanthocarbonique $C^{15}H^8O^6$ la même relation qu'entre la purpurine et la purpuroxanthine.

On s'explique facilement pourquoi la pseudopurpurine en solution alcaline se convertit, même à froid, en purpurine, l'alcali ayant pour effet de lui enlever CO^2.

Sur la munjistine, la purpurine ε et l'acide purpuroxanthocarbonique; par **MM. E. SCHUNCK et H. RŒMER** (1).

Les auteurs établissent l'identité de leur acide purpuroxanthocarbonique avec la munjustine, principe que M. Stenhouse a rencontré dans la garance de l'Inde (t. III, p. 208, 1865). Les analyses qu'ils ont faites de ce corps, fourni par M. Stenhouse lui-même, ainsi que ses réactions ne laissent pas de doute à ce sujet. Les auteurs rectifient seulement la formule assignée par M. Stenhouse à ce principe. Par contre, ils rejettent l'identité de leur acide avec la purpurine ε de M. Rosenstiehl, qu'ils regardent comme un mélange ainsi que l'orange de Runge.

Recherches sur la purpurine. Sa transformation en quinizarine; par **MM. E. SCHUNCK et H. RŒMER** (2).

Après un court exposé historique, les auteurs rappellent que le meilleur procédé pour obtenir la purpurine tout à fait exempte d'alizarine consiste à la faire cristalliser plusieurs fois dans une solution d'alun et finalement dans l'alcool. Ils confirment par l'analyse la formule $C^{14}H^8O^5$ pour la purpurine pure et fournissent les indications suivantes sur ses propriétés, observées avec de la purpurine tout à fait exempte d'alizarine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 790.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 550.

purpurine cristallise dans l'alcool aqueux en longues ai-
s brillantes, renfermant H^2O et dont la couleur varie du
orange au rouge orange. Ces aiguilles deviennent rouges
ıydres à 100°. L'alcool fort l'abandonne en aiguilles anhy-
rouges. La purpurine commence déjà à se sublimer à 150°.
ond à 253°; ce point de fusion s'abaisse après plusieurs
nations, mais se retrouve intact après cristallisation dans
ol.

au bouillante dissout la purpurine avec une couleur jaune
tirant sur le rouge, et l'abandonne par le refroidissement
guilles orangées; cette solution ne présente pas de bandes
orption.

solution éthérée est jaune et fluorescente; elle présente
bandes d'absorption, l'une correspondant à F, l'autre voi-
e E. La solution acétique offre le même spectre; elle aban-
la purpurine en aiguilles rouges. La purpurine est soluble
le sulfure de carbone et dans la benzine bouillante; même
e d'absorption.

cide sulfurique concentré dissout la purpurine avec une
ır rose; une bande d'absorption dans le jaune, deux autres
ques avec celles de la solution éthérée.

potasse et la soude donnent des solutions rouge foncé,
re sur les bords. Deux bandes dans le vert. La soude al-
ue ne dissout pas la purpurine. Celle-ci se dissout dans les
ıates alcalins et dans l'ammoniaque comme dans les alcalis
ques. Elle donne avec la baryte et la chaux des laques
bles.

purpurine donne, en solutions alcooliques, un précipité
avec l'acétate de cuivre; un précipité violet rouge avec
ıte de plomb.

un en solution bouillante dissout la purpurine avec une
ır jaune rouge et une fluorescence très-prononcée; par le
lissement, la purpurine cristallise en partie à l'état de
, en partie combinée à l'alumine. On obtient une laque
ıine insoluble en ajoutant de l'alun à une solution alcaline
rpurine.

solutions alcalines de purpurine se décolorent à l'air en
lant. Cette décoloration a lieu même dans l'obscurité.

acétylpurpurine $C^{14}H^5(C^2H^3O)^3O^5$. — Elle a été décrite par
Liebermann et Giesel. Elle fond à 198-200°, mais commence

déjà à s'altérer à 193°. La potasse, même très-étendue, la saponifie facilement à froid. L'acide azotique la dissout ; l'eau produit dans la solution un précipité floconneux jaune se comportant avec la potasse comme la purpurine.

Bromopurpurine $C^{14}H^{7}BrO^{5}$. — Elle se forme par la digestion chaud de la purpurine avec une solution sulfocarbonique de brome ; il faut achever la réaction à 150-200°. Le produit cristallise dans l'acide acétique en aiguilles brillantes rouges, fusibles à 276°, moins solubles que la purpurine dans l'alcool et dans l'acide acétique.

L'isopurpurine donne ainsi, d'après M. Perkin, un dérivé bibromé et la flavopurpurine un dérivé tribromé.

Action de la chaleur. — Chauffée à 300° en tube scellé, la purpurine se charbonne fortement, sans produire de pression ; le contenu du tube se dissout dans la potasse avec une couleur violette ; la solution alcoolique du produit donne avec l'acétate de plomb un précipité insoluble d'alizarate de plomb, tandis qu'il reste de la *quinizarine* en dissolution. Comme ce corps ne préexistait pas dans la purpurine, ainsi que s'en sont assurés les auteurs, il a donc dû se former aux dépens de la purpurine. Il n'en est pas de même de l'alizarine qui était contenue en petite quantité dans la purpurine mise en expérience ; en effet, avec de la purpurine exempte d'alizarine, celle-ci n'a pas été trouvée dans le produit de l'action de la chaleur. La quinizarine produite s'isole facilement en suivant les indications de M. Grimm (t. XX, p. 284).

Pour détruire toute la purpurine, il faut un temps très-long. Il vaut mieux, après 5 à 6 heures de chauffe à 300°, isoler la quinizarine et les autres produits de transformation. Pour cela, on fait bouillir le produit avec une solution étendue de carbonate de sodium qui dissout la majeure partie de la purpurine inaltérée et les produits secondaires, puis on dissout le résidu dans la potasse faible et l'on fait passer dans la solution un courant de CO^{2}, qui précipite la quinizarine et laisse la purpurine. Le précipité, traité par HCl, est soumis à plusieurs traitements semblables. On obtient ainsi la quinizarine presque pure, accompagnée seulement d'une petite quantité d'un corps insoluble dans l'alcool.

Ce procédé, d'abord recommandé par M. Auerbach (t. XVII, p. 96) pour la purification de l'alizarine, est excellent pour sé-

parer celle-ci de la purpurine ; il faut seulement éviter d'employer de la potasse trop concentrée.

Les propriétés de la quinizarine sont très-voisines de celles de la purpurine ; sa solution dans l'alun est un peu plus rouge, mais possède le même spectre d'absorption ; la solution éthérée est seulement plus fluorescente.

Recherches sur les matières colorantes de la garance : par M. M. PLATH (1).

L'opinion qui consiste à envisager la pseudopurpurine comme une tétroxyanthraquinone n'est guère d'accord avec les principales réactions de ce corps, notamment sa facile transformation en purpurine sous l'influence de l'alcool ou même de l'eau, transformation qui devrait être accompagnée de l'élimination de 1 atome d'oxygène. Chauffée à 180° avec l'anhydride acétique, la pseudopurpurine se convertit en *triacétyle-purpurine* décrite par Liebermann et Giesel. Ces réactions s'expliqueraient plutôt en admettant que la pseudopurpurine est un hydrate ou un dérivé carboxylé de la purpurine.

L'analyse de la pseudopurpurine, purifiée suivant les indications de M. Schutzenberger, s'accorde pourtant mieux avec la formule généralement admise $C^{14}H^{8}O^{6}$ qu'avec celle d'un hydrate de purpurine $C^{14}H^{8}O^{5}.H^{2}O=C^{14}H^{10}O^{6}$ (la première exige 2,94 % H ; la seconde, 3,49. Le chiffre trouvé est 3,06-2,99). L'hydrate de purpurine, décrit par Wolff et Strecker, et cristallisant en longues aiguilles capillaires d'un jaune orange, est tout à fait différent de la pseudopurpurine.

En présence de ces faits, l'auteur a cherché à introduire un groupe hydroxyle dans la purpurine ou dans la xanthopurpurine (2). Si l'on dissout la bibromoxanthopurpurine dans l'acide sulfurique concentré et qu'on chauffe à 200°, il se dégage HBr et la solution devient pourpre. L'addition d'eau en précipite alors un corps qui cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles rouge clair et donnant un sel barytique insoluble. Ce corps

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 614.

(2) La xanthopurpurine cristallise dans l'acide acétique en longs prismes étroits (rectangulaires et basés), qui perdent leur éclat à l'air. Ces cristaux sont une combinaison acétique dans les rapports de $3C^{14}H^{8}O^{4}$ à $2C^{2}H^{4}O^{2}$; l'acide acétique se dégage par la dessiccation.

est la *monobromopurpurine* $C^{14}H^{7}BrO^{5}$, identique avec celle que l'on obtient par bromuration directe.

La potasse en fusion enlève tout le brome à la bromopurpurine et à la bibromoxanthopurpurine ; le produit formé n'est pas la pseudopurpurine, mais sans doute de la purpurine.

D'autre part, ayant chauffé à 200° de la pseudopurpurine avec de l'eau, l'auteur obtint de longues aiguilles de purpurine presque pure ne renfermant qu'une trace de xanthopurpurine. En même temps, il se manifestait dans les tubes une forte pression due à une production d'acide carbonique. Cette expérience tendait à montrer que la pseudopurpurine est un dérivé carboxylique; cependant les analyses ne s'accordent guère avec cette interprétation (1).

L'auteur termine en indiquant un procédé pour retirer de la purpurine brute l'acide purpuroxanthocarbonique décrit par MM. Schunck et Rœmer. On dissout la purpurine brute dans l'acide acétique cristallisable, on y ajoute de l'acide nitrique fumant et l'on fait bouillir. Par un refroidissement lent, l'acide purpuroxanthocarbonique se précipite. On le purifie par cristallisation dans le chloroforme. Le rendement est de 10 à 20 % du poids de la purpurine brute. L'auteur pense qu'il se produit en partie par oxydation.

Sur l'ostruthine; par M. E. von GORUP-BESANEZ (2).

L'auteur a décrit il y a quelques années ce principe qu'il avait extrait de la racine d'*Imperatoria ostruthium* (t. XXII, p. 412).

Les nouvelles recherches confirment ces premières indications en ce qui a trait à la préparation, aux propriétés et à la composition de ce corps et les complètent par l'étude de quelques combinaisons. La forme cristalline, seulement, n'est pas rhomboïdale, mais triclinique. Les analyses ont donné des nombres oscillant entre 76,60 et 77,52 pour le carbone et entre 7,81 et 8,28 pour l'hydrogène. La formule $C^{14}H^{17}O^{2}$ exige 77,42 % de carbone et 7,83 d'hydrogène (3).

Combinaisons de l'ostruthine. — L'ostruthine se combine aux alcalis, mais ces combinaisons sont très-instables et leurs solu-

(1) Voir la note de M. Rosenstiehl, t. XXVIII, p. 407.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIII, p. 321.

(3) La formule plus admissible $C^{14}H^{16}O^{2}$ exigerait C=77,77 et H=7,41. (*Rédaction.*)

tions bleues brunissent à l'air. L'ammoniaque la dissout mais l'abandonne en aiguilles aplaties par l'évaporation.

Chlorhydrate d'ostruthine. — La solution alcoolique concentrée d'ostruthine absorbe le gaz HCl en devenant brunâtre et en perdant sa fluorescence. La solution, abandonnée à elle-même ou additionnée d'un peu d'eau, se prend en une bouillie cristalline, blanche.

Les cristaux, lavés à l'eau et redissous dans l'éther, se déposent par l'évaporation de celui-ci en forme de choux-fleurs. Ils ont pour composition $C^{14}H^{17}O^{2}.HCl$. Séchés, ils constituent une poudre cristalline crayeuse, sans odeur et sans saveur. Chauffés ils s'agglomèrent à 80-90°, brunissent et perdent HCl ; à 100°, ils fondent en un liquide jaune qui se prend en une masse cireuse par le refroidissement. Ils sont insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool chaud, dans l'éther, la benzine, le chloroforme.

Ces solutions sont neutres; la solution alcoolique est précipitée par l'azotate d'argent. L'eau bouillante et les alcalis dédoublent cette combinaison.

Le *bromhydrate d'ostruthine* s'obtient comme le chlorhydrate, mais il est beaucoup moins stable; il forme des agrégations sphéroïdales de petits cristaux d'un blanc éclatant. L'*iodhydrate* n'a pas été obtenu.

Acétylostruthine $C^{14}H^{16}(C^{2}H^{3}O)O^{2}$. — Elle se forme par l'ébullition, au cohobateur, de l'ostruthine avec l'anhydride acétique. La dissolution, versée dans l'eau, fournit une huile jaunâtre, dense, qui se transforme en lamelles cristallines, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. La composition de ce dérivé indique la présence d'un seul groupe OH dans l'ostruthine.

L'acétylostruthine cristallise en lamelles nacrées, irrégulières, fusibles à 78° et se concrétant de nouveau à 40-50°. Elle est insoluble dans l'eau froide et fond sous l'eau bouillante, sans se dissoudre; l'eau devient acide. Elle est soluble dans l'alcool, surtout à l'ébullition, soluble en toutes proportions dans la benzine, l'éther, le chloroforme. Les alcalis la saponifient.

La chlorure d'acétyle ne se prête pas à la préparation de ce dérivé, à cause des produits de décomposition résultant de l'action de HCl à chaud. On n'a pas pu obtenir, par la même raison, la *benzoylostruthine* par l'action du chlorure de benzoyle.

Action de la potasse fondue. — Elle donne naissance à de la *résorcine*, de l'acide acétique et un peu d'acide butyrique.

Action de l'acide azotique. — L'acide azotique fumant résinifie l'ostruthine, sans donner de dérivé azoté; si on chauffe, la résine se dissout, et l'on obtient, outre une poudre jaune qui se dépose, de l'acide oxalique.

L'acide azotique étendu de 3 volumes d'eau attaque l'ostruthine à chaud, avec dégagement de vapeurs nitreuses et d'une odeur d'acide cyanhydrique. Le produit de la réaction est *l'acide styphnique* (trinitrorésorcine), dont le point de fusion a été trouvé à 173°,5.

Action du chlore et du brome. — Si l'on chauffe à 100° l'ostruthine dans un courant de chlore, elle fond et il se dégage HCl.

Le produit ne se solidifie pas par le refroidissement; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui l'abandonnent par l'évaporation sous la forme d'une résine jaune vert qui n'est qu'un mélange de produits de décomposition.

Si l'on aspire des vapeurs de brome à travers une solution alcoolique d'ostruthine, il se sépare un corps huileux qui, repris par de l'alcool, cristallise en cristaux sphéroïdaux. L'acide acétique dissout ce produit et l'eau le précipite de cette solution en flocons jaunes, confusément cristallins sous le microscope. Ce corps est la *tétrabromosruthine* $C^{14}H^{13}Br^4O^2$. L'eau-mère alcoolique de ce produit laisse un résidu qui paraît être formé par un mélange de *tribromostruthine* et du dérivé tétrabromé.

L'ébullition de l'ostruthine avec un mélange de bichromate et d'acide sulfurique l'attaque; mais l'étude de cette réaction n'a conduit à aucun résultat.

L'auteur conclut seulement de ces recherches, insuffisantes pour établir la constitution de l'ostruthine, que cette dernière renferme un noyau benzique et des groupements de la série grasse.

Sur le camphre de patchouli; par M. J. DE MONTGOLFIER (1).

Le camphre de patchouli cristallise en prismes hexagonaux pyramidés à faces quelquefois arrondies. Cristallisé par fusion, il se présente en aiguilles terminées par des pyramides. Prisme *m* et facette pyramidale b^1; les cristaux sont dénués de pouvoir rotatoire. A l'état liquide, la déviation est, pour 1 centimètre d'é-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 88.

[redacted], de — 11°,48', soit α_D = — 118°. En solution alcoolique, la rotation est sensiblemnt la même, mais elle diminue notablement avec la dilution. Si *e* représente la proportion de dissolvant dans 1 centimètre cube de liquide, on a α^D=—124°,5+21 *e*.

Le camphre de patchouli fond à 59°, il reste facilement en surfusion et donne aisément des solutions sursaturées. Son analyse conduit à la formule $C^{15}H^{26}O$ (composition du camphre de cubèbe et de l'essence de cèdre concrète.) M. Gal était arrivé à la formule $C^{15}H^{28}O$ (Voy. *Bull.*, t. XI, p. 304.)

L'acide chlorhydrique en agissant sur sa solution alcoolique le dédouble en eau et carbure $C^{15}H^{24}$; l'acide acétique cristallisable opère le même dédoublement à chaud, et l'anhydride acétique à froid. Ce carbure, que l'auteur propose de nommer *patchouline*, bout, après purification, à 252-255° (corrigé) sous une pression de 743mm, il paraît s'altérer un peu par la distillation. Densité = 0,946 à 0° et 0,937 à 13°,5. Sous une épaisseur de 2 centimètres, il produit une déviation de — 7°,54' pour la raie D et de — 8°,48' pour la teinte sensible, soit pour le pouvoir rotatoire moléculaire α_D = — 42°,10'.

Ce carbure ne se combine pas au gaz acide chlorhydrique. Il est insoluble dans les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique qui lui communiquent une couleur rouge caractéristique. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, très-soluble dans l'éther, la benzine, etc.

Sur la coléine; par M. A.-H. CHURCH (1).

L'auteur donne le nom de coléine à la matière colorante rouge contenue dans la plante d'ornement *Coleus verschaffeltii* Pour l'extraire on traite les feuilles et la tige, réduites en pulpe, par de l'alcool acidulé d'acide sulfurique. Après épuisement complet, le liquide alcoolique rouge cramoisi est saturé par le carbonate de baryum précipité, puis, après filtration, soumis à la distillation pour chasser la majeure partie de l'alcool. Le résidu de la distillation contient une masse résineuse foncée, qui est la coléine impure, dont une portion reste dissoute dans l'alcool aqueux restant, en même temps que des acides organiques, du sucre, etc. ; l'ad-

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 256 et *Journal of the chemical Society*, 1877, p. 253.

dition d'eau la précipite presque entièrement. Pour la purifier, on la redissout dans l'alcool et on la précipite par l'éther.

L'analyse de la coléine a conduit à la formule $C^{10}H^{10}O^{5}$, confirmée par celle de sa combinaison plombique $C^{20}H^{18}PbO^{10}$ obtenue par précipitation de la coléine par l'acétate de plomb, dissous l'une et l'autre dans l'alcool. C'est un précipité d'un bleu indigo foncé.

La coléine pure se présente sous la forme d'une résine à cassure conchoïde, donnant une poudre d'un rouge pourpre. Elle se dissout abondamment dans l'alcool ordinaire avec une couleur pourpre, moins bien dans l'alcool absolu; sa solution se décolore au bout d'un certain temps ce que l'auteur attribue non à une réduction, mais à une combinaison avec l'alcool; la couleur se rétablit par l'addition d'un acide ou par la distillation de l'alcool.

La coléine est très-peu soluble dans l'eau et à peu près insoluble dans l'éther; ces deux liquides la précipitent de sa solution alcoolique. Précipitée par l'eau, elle fond en partie vers 50 ou 60°; sèche, elle ne fond pas à 100°. Chauffée plus fort, elle donne un produit analogue au thymol et laisse un charbon poreux.

La solution de coléine est rougie par les acides; l'ammoniaque fait passer successivement sa solution au pourpre, au violet, à l'indigo, au vert et finalement au jaune gris; lorsque cette dernière coloration se produit par un excès d'ammoniaque, la coléine est détruite et la solution n'est plus rougie par l'addition d'un acide.

L'acide sulfurique concentré dissout la coléine avec une couleur orange qui passe au rouge par l'addition d'eau, en même temps qu'une portion du produit se précipite sans altération. L'addition de chlorure stannique à une solution alcoolique de coléine y produit un beau précipité violet.

Extraction et recherche de l'atropine, de la daturine et de l'hyoscyamine; par M. S. WASILEWSKY (1).

Les feuilles *d'Atropa belladonna*, de *Datura strammonium*, d'*Hyoscyamus niger* coupées menues sont mises en digestion pendant 24 heures à 50° avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhy-

(1) *Pharm. Zeitschrift für Russland*, t. xv, p. 642.

drique. L'extrait aqueux acide est agité avec du chloroforme puis rendu alcalin et agité de nouveau, à plusieurs reprises, avec du chloroforme. Ce dernier laisse l'alcaloïde par l'évaporation. Il a obtenu ainsi, avec 750 grammes de feuilles, 0gr,416 d'atropine en cristaux jaunâtres; 0gr,376 de daturine également en cristaux jaunâtres; 0gr,108 d'hyoscyamine amorphe. L'éther, la benzine, le pétrole, l'alcool amylique n'enlèvent que des traces d'alcaloïde à la solution aqueuse. C'est donc le chloroforme auquel il vaut le mieux avoir recours dans ce cas.

L'expérience a été faite avec succès sur les feuilles mélangées de farine ou de graisse.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Traitement industriel de la lépidolithe pour l'extraction du lithium, du césium et du rubidium; par **M. H. PETERSON** (1).

Tous les procédés suivis jusqu'à présent pour extraire la lithine des lépidolithes ont laissé de côté l'utilisation de l'alumine contenue dans ce minéral; la proportion considérable de cette base assimile la lépidolithe aux argiles, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

	Lépidolithe.	Argile de la Haardt.
Alumine	28,54 %	27,02 %
Silice	50,39	66,81
Peroxyde de fer	0,73	3,35
Terres alcalines	1,52	0,80
Alcalis	16,00 (environ)	2,00 (environ).
Eau	2 à 3,00.	

L'auteur s'est proposé d'utiliser cette alumine. Le minéral est d'abord fondu au four à réverbère, puis étonné et pulvérisé. On le traite ensuite par son poids d'acide sulfurique à 66° Baumé, dans une cuve recouverte de plomb et chauffée par un courant de vapeur; la bouillie ainsi produite est transvasée, avant sa solidification, dans des auges spéciales où elle séjourne 24 heures, après quoi on y ajoute une grande quantité d'eau et

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXIV, p. 176.

l'on fait bouillir, puis l'on filtre bouillant (à l'aide d'un filtre-presse en plomb) ou bien on laisse déposer et l'on décante sans laisser refroidir. Le liquide est concentré à 40° Baumé dans des chaudières de plomb chauffées à la vapeur, puis abandonné à la cristallisation. Par le refroidissement, tout le rubidium et le césium se déposent sous forme d'alun, avec très-peu de potassium. On sépare les aluns de césium et de rubidium par une série de cristallisations. Les eaux-mères, renfermant de l'alun potassique et un excès de sulfate d'alumine et d'acide sulfurique, sont additionnées de carbonate de potasse en solution concentrée et froide (25 de carbonate sec pour 100 de lépidolithe étonnée) ; l'alun formé se dépose par le refroidissement sous la forme d'une poudre cristalline ne renfermant que des traces de fer.

Les eaux-mères, encore acides, de l'alun sont étendues d'eau, traitées par un excès de carbonate de potasse pour précipiter l'alumine, puis filtrées et évaporées à 35° Baumé. Le sulfate de potasse et une portion du sulfate de soude cristallisent par le refroidissement. Les eaux-mères de ces sulfates sont ensuite mises en digestion avec du carbonate de soude pulvérisé, pour précipiter la lithine. Les petites quantités de cette base, restant en solution, sont ensuite précipitées par le phosphate de soude. Le phosphate de lithine, ainsi obtenu, est fondu avec de la chaux et la lithine mise en liberté est extraite par l'eau bouillante.

Le carbonate de lithine brut précipité est redissous dans l'eau bouillante et caustifié par la chaux, puis, la solution claire, concentrée à 40° Baumé, est de nouveau précipitée par le carbonate de soude pur. Le carbonate de lithine se précipite alors à l'état de pureté ; on le lave avec un peu d'eau, puis à l'alcool et on le sèche.

Sur un nouveau mode de fabrication des sulfures, des carbonates et des sulfocarbonates alcalins; par M. C. VINCENT (1).

Ce mode de fabrication repose sur la double décomposition entre le sulfure de baryum et les sulfates alcalins. On fait dissoudre le sulfate dans l'eau à l'ébullition et l'on fait tomber peu à peu dans le liquide, agité et bouillant, une quantité équivalente de sulfure de baryum résultant de la réduction du sulfate au four

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 701.

mes réductrices du foyer. On peut con-
e alcalin en y dissolvant une nouvelle
nose de nouveau par le sulfure de

ure en carbonate, on traite la lessive
d'acide carbonique et on évapore à sec ;
e à l'état d'hydrogène sulfuré.
d'obtention est surtout applicable au carbonate de
ont la fabrication par le procédé Leblanc est si délicate
aucoup moins productive. L'auteur cite notamment comme
plication le traitement du salin de betteraves.

Le sulfure de potassium obtenu par le procédé ci-dessus peut servir directement à la fabrication du sulfocarbonate ; il suffit pour cela de concentrer convenablement la solution, de l'agiter avec du sulfure de carbone et de chauffer le mélange vers 50°. Le sulfocarbonate ainsi obtenu, à 15 % CS^2, revient à 50 francs les 100 kilogrammes.

Sur les appareils grisoumètres qui peuvent servir à doser l'hydrogène protocarboné dans les mines; par M. J. COQUILLION (1).

L'auteur donne le nom de *grisoumètres* à des appareils destinés à évaluer la proportion d'hydrogène carboné contenu dans l'air des galeries de mines et, par suite, à prévoir le danger d'explosion. Ces appareils reposent sur la propriété que possède un fil de palladium porté au rouge blanc d'effectuer la combustion de l'hydrogène ou de l'hydrogène carboné en présence de l'oxygène, sans déterminer une explosion (t. XXVII, p. 384) ; il y a formation d'eau et d'acide carbonique, la proportion de ce dernier est donnée par une graduation convenable de l'appareil.

L'un des appareils, dont l'auteur ne donne du reste pas la description, est destiné aux observations dans les galeries ; l'autre doit servir à contrôler le premier dans le cabinet de l'ingénieur ; il peut aussi servir pour les expériences eudiométriques dans les laboratoires. Ces appareils fonctionnent à l'essai dans les mines de Firminy.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 458.

Sur l'inaltérabilité du fer allié au nickel; par M. BOUSSINGAULT (1).

A l'occasion d'un travail de M. Damour sur un fer trouvé à Santa-Catarina (Brésil), sans doute d'origine météorique, déjà analysé par MM. Guignet et Osorio (t. XXVIII, p. 75) et renfermant 64 % de fer et 34 % de nickel, l'auteur fait connaître quelques expériences qu'il a entreprises sur l'influence du nickel sur la résistance du fer à la rouille. Il a reconnu, comme l'avaient déjà trouvé Faraday et Stodart, que le fer allié à 5, 10 ou 15 % de nickel se recouvre beaucoup plus rapidement de rouille que le fer lui-même. De même, des fers météoriques, l'un de Lenarto, l'autre de Charcas, ne renfermant que 5 à 7 % de nickel, s'oxydent assez vite sous l'influence de l'air et de l'eau.

Cependant le fer de Santa-Catarina résiste absolument à l'oxydation, ce qui tient évidemment à la très-forte proportion de nickel. Un alliage artificiel de 62 parties d'acier et de 38 parties de nickel se comporte comme ce fer météorique.

Procédé de préparation industrielle des sels d'alumine purs: par M. DUCLA (2).

Le problème qu'a cherché à résoudre l'auteur est l'obtention, au moyen des argiles ordinaires, du sulfate d'alumine exempt de fer et ne renfermant pas un excès d'acide, pour les besoins de la teinture.

Le sulfate d'alumine ordinaire est traité par un mélange d'un lait de chaux et de carbonate de chaux; il y a formation de sulfate de chaux, d'alumine, d'hydrate de fer et dégagement d'acide carbonique. Pour séparer l'alumine du précipité, l'auteur traite celui-ci par la soude et décante la solution d'aluminate de soude produite. Il précipite ensuite la solution par l'acide carbonique (dégagé dans la première opération) et décante la solution de carbonate sodique de l'alumine précipitée. La solution de carbonate sodique, étant traitée par un lait de chaux, on régénère la soude caustique et l'on obtient en même temps le mélange de chaux et

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 481.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 949.

de carbonate de chaux nécessaire pour précipiter le sulfate d'alumine brut.

Quant au sulfate de chaux produit dans ces opérations, on pourrait l'utiliser pour préparer le sulfate ammonique par son action sur les eaux chargées de carbonate ammonique.

L'alumine précipitée est tout à fait exempte de fer et permet d'obtenir facilement le sulfate d'alumine pur et neutre.

Impression du rouge de cochenille sur laine; par M. KIELMEYER (1).

L'impression de la cochenille sur laine est obtenue par un mélange de décoction de cochenille, de sel d'oseille, d'acide oxalique de sel d'étain et d'un épaississant; on substitue souvent à la décoction de cochenille et au sel d'étain les laques d'étain et de cochenille. L'acidité de ces mélanges donne à la couleur de la cochenille un ton jaune qui persiste après savonnage on après passage en eau calcaire si les pièces passent au vaporisage. L'auteur remédie à ce grave inconvénient en associant de l'acétate de soude au mélange. A froid, cette additon est sans aucun effet; mais à chaud, l'acétade de soude agit comme alcali en perdant son acide acétique sous l'influence de l'acide oxalique, qui se trouve ainsi neutralisé. La couleur obtenue ainsi présente un ton plus chaud et plus rouge, quoiqu'en apparence moins nourri; en réalité il est moins brun. Si l'on veut donner un ton jaune à la couleur, il vaut mieux l'obtenir par l'addition d'une matière colorante jaune que par un virage sous l'influence d'un acide. Voici le mélange auquel s'est arrêté l'auteur :

14 kilogr.	de gomme	
15	—	d'eau
17,5	—	laque de cochenille
2,25		laque de fustet.

On chauffe à 60° jusqu'à dissolution de la gomme et on ajoute :

1 kilogr.	acide oxalique
1,75	sel d'oseille puis, après dissol. et refroid.
2,25	acétate de soude.

Après impression, on sèche à une douce chaleur pendant un à

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXIV, p. 96.

deux jours, on vaporise pendant une heure dans la vapeur très-chaude, on sèche, on lave à la rivière et on sèche de nouveau. La nuance obtenue se rapproche beaucoup de celle que fournit un bain de teinture correspondant.

L'addition d'acétate de soude pour les jaunes vapeur ou oranges au fustet fournit également des tons beaucoup plus purs. Il en est de même, et d'une manière encore plus frappante, pour l'impression de la fuchsine sur coton.

Recherche de la résine dans la cire d'abeilles ; par M. Ern. SCHMIDT (1).

On chauffe 5 grammes de la cire à essayer avec 4 à 5 fois son poids d'acide nitrique ordinaire (D=1,32) et l'on fait boullir pendant *une* minute ; on étend ensuite le liquide de son volume d'eau et on sursature par l'ammoniaque en agitant, puis l'on sépare le liquide aqueux de la cire. Ce liquide est jaune si la cire est pure : il est plus au moins *rouge-brun* si celle-ci est mélangée de résine, par suite de la production de corps nitrés. On peut reconnaître ainsi la présence de 1 $^0/_0$ de colophane dans la cire.

Transformation de l'aurine en rosaniline ; par MM. R. S. DALE et C. SCHORLEMMER (2).

Si l'on chauffe l'aurine à 150° avec de l'ammoniaque alcoolique ou à 200° avec de l'ammoniaque aqueuse, on obtient une solution jaunâtre qui renferme une base incolore possédant tous les caractères de la rosaniline et donnant les mêmes dérivés méthylés.

L'aurine ayant pour composition $C^{20}H^{14}O^3$, cette transformation s'effectue suivant l'équation.

$$C^{20}H^{14}O^3+3AzH^3=C^{20}H^{17}Az^3+3H^2O.$$

Mais, d'après M. Hofmann, la rosaniline a pour composition $C^{20}H^{19}Az^3$, formule que confirme sa transformation en acide rosolique $C^{20}H^{16}O^3$ (Caro et Graebe). Les auteurs sont portés à croire que la quantité d'hydrogène assignée à ces composés est trop élevée et ils pensent que l'acide rosolique et l'aurine sont identi-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 837.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 1016.

que. On obtient sans difficulté cette dernière à l'état de pureté. Le mieux est de chauffer au bain-marie le mélange d'acide sulfurique et de phénol en excès et de n'ajouter l'acide oxalique que par portions successives, en attendant chaque fois que le dégagement de gaz ait cessé; le phénol doit rester en grand excès jusqu'à la fin de l'opération. Dans ces conditions, les produits secondaires sont peu abondants.

Chauffée à 150° avec de l'ammoniaque alcoolique, l'aurine se transforme en *leucaniline*, à cause de l'action réductrice de l'alcool. Si l'on emploie de l'ammoniaque aqueuse, à 120°, on obtient de la rosaniline; mais à 180° il se produit des composés incolores analogues à ceux que M. Liebermann a obtenus en chauffant la rosaniline avec l'eau.

Revue des brevets français.

112554. — *Mode de tannage par pression en vase clos, et appareil s'y rapportant.* — Dussaud frères, Duchez et Beudinger, repr. par Armengaud aîné, 45, rue Saint-Sébastien; 25 avril.

Retirées des cuves préparatoires, les peaux sont disposées par couches dans un vase clos, de forme quelconque, et on met en pression pendant deux à cinq jours. Puis on retire les peaux, on nettoie le vase, dans lequel on les remet sous pression avec une écorce ou matière tannante.

112561. — *Genre de fabrication de couleur noire.* — Mazet, 3, hors barrière Fontgièvre, Clermont-Ferrand, 4 mai.

Les doses sont, pour 25 litres : 1 kilogramme extrait de campêche, 500 grammes noix de galle, 200 grammes savon vert, 300 grammes gomme arabique, 100 grammes ammoniaque liquide, 500 grammes cire jaune, 1 kilogramme oxyde de fer, 2 kilogrammes de suie de bois et 4 kilogrammes bois de noyer pulvérisé.

112578. — *Perfectionnements dans les procédés et appareils employés pour traiter les bois par la vapeur d'eau carburée, procédé dit « thermocarbonisation du bois ».* — Blythe, 24, cours du Jardin-Public, Bordeaux; 8 mai.

Un brevet pris par le même le 20 octobre 1873 se résume ainsi : vaporiser de faibles quantités d'acide phénique avec de

grandes quantités d'eau, les vapeurs se déchargeant dans un cylindre ou chambre contenant le bois, et les matières condensées, en excès, retournant dans le bouilleur pour être vaporisées de nouveau.

Les perfectionnements apportés à ce procédé consistent dans l'emploi de la vapeur d'eau à haute pression pour agiter, mélanger et faciliter la vaporisation des matières antiseptiques, ainsi que dans l'emploi d'un récipient diviseur par lequel passent les vapeurs condensées, et permettant de séparer de l'eau les matières antiseptiques non utilisées, avant leur retour au bouilleur.

112590. — *Transformation des matières résineuses en liquides pouvant servir à l'éclairage.*— Guillemare, Labarthe et Pallas, Sabres (Landes), 1er mai.

Le procédé repose sur l'emploi des lessives alcalines concentrées et de la vapeur d'eau surchauffée.

112625. — *Désinfectants solides* et *liquides.* — Jones, repr. par Blétry frères, 6, rue des Filles-du-Calvaire; 27 avril.

Le brevet spécifie deux compositions : la première est un mélange d'acide borique ou de borate de soude ou de chaux (10 parties) avec du sel marin ou autre, ou encore une matière inerte, comme la sciure (90p.). La seconde est formée de 20p. de chlorure de calcium, 50p. de chlorure de sodium et 30p. de sulfate de zinc.

112636. — *Emploi des silicates sur fils de jute comme principe colorant.* — Potel, Armentières (Nord); 10 mai.

Une immersion du fil dans un bain de silicate lui donne plus d'éclat et de souplesse, en même temps qu'il le rend moins combustible.

112648. — *Appareil dit « vinomètre capillaire Delaunay » destiné à déterminer la richesse alcoolique des vins.* — Delaunay, 57, rue Saint-Jacques; 1er mai.

Cet appareil est fondé sur les lois de la capillarité et sur l'ascension des liquides dans les tubes capillaires.

Il se compose d'une éprouvette fermée par un bouchon cylindriqne qui est percé au centre, pour donner passage au tube capillaire, et d'un autre trou pour l'accès de l'air. Le tube capillaire est gradué et se recourbe dans la partie qui reste hors de l'éprouvette. On verse le vin dans l'éprouvette, puis on introduit le tube capillaire jusqu'à ce qu'il touche le liquide; on aspire par la branche courbée, pour mouiller le tube et on lit la division à

quelle s'arrête le liquide en redescendant. Cette division indique richesse alcoolique.

112661. — *Perfectionnements dans le traitement des minerais alliages de nickel.* — MASON et PARKES, repr. par Armengaud une, 23, boulevard de Strasbourg; 29 avril.

Le minerai oxydé, spécialement celui de la Nouvelle Calédonie, t fondu avec du cuivre granuleux ou de l'oxyde de cuivre, du arbon et un flux formé de spath fluor et d'oxyde de fer, ou bien la cryolithe. On obtient ainsi un alliage de nickel.

Un autre mode de traitement consiste à convertir le minerai en lfure par sa fusion avec le fondant ci-dessus et du soufre ou ec un mélange de sulfate de chaux et de charbon. On lave le lfure obtenu, puis on le grille ou bien on le traite par voie mide.

112666. — *Trempe des objets en verre à goulot, bouteilles, icons, bonbonnes, carafes, etc., et des vases creux.* — ROYER LA BASTIE, 37, boulevard des Capucines, 29 avril.

Le brevet décrit la disposition adoptée pour tremper ce genre objets. Pour permettre à l'air de sortir de la bouteille, celle-ci engage, le goulot renversé, sur la longue branche d'un tube courbé, dont l'autre extrémité émerge du bain; la bouteille se mplit ainsi facilement du liquide.

112687. — *Procédé de fabrication rapide et économique des vons neutres et savon liquide à la glycérine.* — ESQUIROU, 45, rue ochechouart; 3 mai.

Les corps gras, huileux ou résineux sont émulsionnés par une lution concentrée de panamine ou de saponine, puis saponifiés r un alcali caustique. Le savon est alors neutralisé par l'acide rbonique gazeux. Pour obtenir le savon liquide à la glycérine, ajoute de la glycérine avant cette dernière opération.

112717. — *Procédé de purification de l'essence de térébenthine, te « essence alumineuse. »* — DUROUX, repr. par Autier, 40, rue Bac; 5 mai.

On agite l'essence avec une solution d'alun, ou on la mélange ec de l'alun en poudre.

112735. — *Traitement du silicate de nickel découvert à la ouvelle-Calédonie.* — ROUSSEAU, 25, rue de Douai; 6 mai.

Ce procédé repose sur le traitement du minerai par l'acide

chlorhydrique et sur la séparation du fer par la craie, après la suroxydation par le chlorure de chaux. Le nickel dissous est ensuite, après son dosage volumétrique, traité par une quantité équivalente de lait de magnésie, qui précipite l'hydrate de nickel. La solution renferme alors du chlorure de magnésium qui, par sa décomposition, régénère l'acide chlorhydrique et la magnésie nécessaires à une nouvelle opération. On peut aussi substituer le carbonate de baryum à la craie pour précipiter le fer et l'alumine.

112765. — *Procédé d'épuration des jus, sirops et mélasses de betteraves et de cannes, par extraction totale ou partielle des sels contenus dans ce jus ou sirop.* — PIERON, Avion (Pas-de-Calais); 19 mai.

Pour une épuration partielle, l'auteur emploie seulement l'acide tartrique dissous dans l'eau. Pour l'épuration totale, il traite d'abord les sirops par un courant électrique produit par une pile ordinaire ou par une machine magnéto-électrique, dans le but de décomposer les sels.

112785. — *Procédés de fabrication d'acier coulé sans soufflures, de toutes qualités, et application de ces aciers aux diverses nécessités de l'artillerie, de la marine, des chemins de fer et de l'industrie générale.* — COMPAGNIE DES FONDERIES ET FORGES DE TERRENOIRE, etc., repr. par Julien, 8, rue Ste-Hélène (Lyon); 17 mai.

La matière première est une fonte miroitante contenant 6 à 12 % de manganèse et environ 5 % de carbone. Lorsque le bain fondu a atteint la plus haute température possible, on y introduit, comme dans le procédé Martin, des rognures d'acier dur ou doux, de fer puddlé, préalablement réchauffés.

Lorsqu'une prise d'essai indique qu'on a atteint le degré de dureté ou de douceur à obtenir, on cesse cette addition et l'on procède, avant la coulée, à l'adjonction dans le bain d'une certaine dose de manganèse, carbone et silicium.

112804. — *Perfectionnements dans la purification et la décoloration des eaux sales et des eaux qui ont été employées au lavage du plomb et des minerais.* — WOLLASTON, repr. par la dame JOLLEY, consulat belge, à Lille; 26 mai.

Ces eaux sont filtrées à travers du coke provenant de la distillation du minerai employé en Angleterre sous le nom de *blackstone* ou de *kimmeridge shale*, pour la fabrication du gaz d'éclairage.

112835. — *Perfectionnements dans le raffinage des sucres.* — Le même; 26 mai.

Les jus de betterave sont filtrés sur le coke spécifié dans le brevet ci-dessus.

112822. — *Méthode et appareil perfectionnés pour conserver la viande fraîche pour le transport et l'emmagasinage.* — Knott, repr. par Dufrené, 10, rue de la Fidélité; 8 mai.

Les perfectionnements se rapportent aux appareils refrigérants et à l'aération de ces appareils.

112824. — *Mode de dégraissage et de lavage des chiffons et matières filamenteuses et textiles au moyen du sulfure de carbone, des hydrocarbures, etc., et système d'appareil employé à cet effet.* — Lalouel de Sourdeval, repr. par Desnos, 13, boulevard Saint-Martin; 10 mai.

112825. — *Extraction d'une huile essentielle et vernis résultant de la même opération.* — Lepercq d'Halluin, repr. par Desnos; 8 mai.

Cette huile est celle que l'on désigne sous le nom *d'huile de vin pesante*; l'inventeur la rectifie en la traitant par les acides afin d'en obtenir un produit éthéré que l'on utilise pour la fabrication des vernis. On prend par exemple 500 kilogr. d'huile essentielle des résidus de betteraves rectifiés et 100 kilogr. d'acide sulfurique à 66°.

112836. — *Four à plâtre cuisant par l'air chaud.* — Royer, chez Hillekamp, 63, boulevard de Strasbourg; 8 mai.

Les fondations ordinaires sont surmontées d'une pyramide en tôle ou en briques. Le foyer est ménagé dans les fondations et la flamme et la fumée s'échappent par des tuyaux qui traversent le four dans toute sa hauteur. Il en résulte que le plâtre est cuit par la chaleur de ces tuyaux et sans contact avec la flamme ou la la fumée.

112837. — *Perfectionnements dans les appareils frigorifiques.* — Stanley, repr. par Sautter, 6, rue de l'Oratoire; 10 mai.

112875. — *Procédés de carbonisation continue des bois en vase clos.* — Bresson, 16, place Vendôme; 13 mai.

Le bois est contenu dans des cornues mobiles qu'on fait circuler dans une série de fours, de manière à passer graduellement d'une chaleur modérée à la température rouge; ces cornues

sont alors refroidies dans un compartiment rafraîchi par un courant d'eau froide. Les parties volatiles sont recueillies et traitées comme de coutume.

112876. — *Disposition d'appareils propres à l'extraction du vesou des cannes à sucre et de tous jus provenant de plantes cellulaires.* — Cail et Cie, repr. par Jolly, 15, quai de Grenelle; 13 mai.

112938. — *Améliorations dans la fabrication du papier par l'introduction du sulfate de magnésie.* — Abadie, chez Lacroix frères, Angoulême; 31 mai.

Cette introduction se fait à l'une quelconque des opérations de la fabrication du papier.

112959. — *Clairgage du sucre pour la turbine, etc.;*

112960. — *Extraction dans le vide des jus de plantes saccharifères, cannes, bagasses, betteraves, etc.;*

112961. — *Clarification, épuration et filtration dans le vide des liquides sucrés, etc.* — Martin, chez Letainturier, 42, rue de la Compagnie, Saint-Denis (Ile de la Réunion); 17 décembre 1875.

112973. — *Perfectionnements dans la fabrication du cirage.* — Bell, repr. par Desnos; 20 mai 1876.

Le cirage est composé de 450 grammes noir d'ivoire; 120 grammes huile de vitriol; 120 grammes huile de baleine. Après avoir remué, on verse une solution de soude; on ajoute ensuite 240 grammes mélasse et finalement 2 litres 25 de gélatine et de glycérine.

112990. — *Perfectionnements à l'épaillage chimique des tissus.* — Herland et Guézenec, repr. par Armengaud aîné; 20 mai.

Quand il s'agit de l'épaillage des chiffons de laine, pour éliminer les fibres végétales, on essore et sèche les chiffons, puis on les introduit dans une étuve spéciale à 100°, où ils sont exposés à l'action du gaz chlorhydrique sec.

S'il s'agit au contraire d'enlever aux chiffons de fil les fibres d'origine animale, on les soumet à l'action d'une lessive bouillante de soude caustique et de savon, puis à l'action d'un courant de vapeur d'eau à 100°, 120° ou 150°, suivant la texture des chiffons; on sèche finalement à 100°.

113007. — *Nouvel alliage dit « bronze d'acier ».* — Bourdin et Ponsard, repr. par Desnos; 22 mai.

Cet alliage est obtenu par l'introduction de ferro-manganèse ans le cuivre rouge fondu, au creuset ou au four à réverbère.

113054. — *Perfectionnements dans la fabrication du gaz de ouille.* — MARRIOTT, repr. par Desnos, 13, boulevard St-Martin; 3 mai.

Ces perfectionnements se rapportent à l'épuration du gaz et onsistent dans l'emploi d'une solution d'ammoniaque contenant à fois du carbonate et du sulfite d'ammoniaque; ce mélange st obtenu par le passage, sur une colonne de coke imprégné ammoniaque, des gaz produits par exemple par la combustion du ulfure de carbone.

113108. — *Application du nickel comme préservatif de l'oxyation et comme enduit conservateur des outils employés dans la éramique, aux formes en tôle pour la raffinerie, aux cuvettes hotographiques, aux moules à chocolat, etc., et particutièreent aux outils de verrerie et de cristallerie.* — CLÉMANDOT, pr. par Desnos; 20 mai.

113133. — *Genre de ciment dit « ciment du Nord. »* — VANSMET, repr. par Thirion, 95, boulevard Beaumarchais; 30 mai.

On mélange par broyage, sans addition d'eau, 33 parties de aux, 20 parties de scories ou mâchefers, 20 parties de cendres houille, 14 parties de débris de poteries et 14 parties de vieilles açonneries.

131170. — *Mode d'extraction et de préparation de la pepsine nouveaux produits qui en dérivent.* — BARRAL, 83, boulevard aint-Michel, 3 juin.

Ce mode d'extraction repose essentiellement sur la concentraon dans le vide, à basse température, du liquide provenant des rganes de l'estomac des animaux.

113231. — *Perfectionnements dans la fabrication du ciment et ans les fours pour cuire le gypse.* — THOMLINSON et SALKELD, pr. par Sautter, 6, rue de l'Oratoire; 6 juin.

Disposition dans laquelle le combustible est brûlé sur des rilles isolées de la matière.

113237. — *Fabrication d'un mastic de minium.* — BONNEVILLE t Cie, 46, boulevard Magenta; 10 juin.

Les inventeurs réclament l'emploi de l'huile de colza et des uiles non siccatives, épurées par l'acide sulfurique.

113249. — *Perfectionnements aux appareils à distiller et à rectifier les alcools.* — De Muller, repr. par Casalonga, 19, rue des Halles; 10 juin.

113259. — *Méthode destinée au traitement des minerais et des matières contenant des métaux.* — Ruch, 29, rue de Sévigné, 10 juin.

La méthode s'applique au traitement des minerais et des cendres d'orfèvres. Ces matières sont fondues avec des chlorures, sulfates et oxalates alcalins; la gangue des minerais ou la silice des cendres forment ainsi des silicates solubles dans l'eau et les métaux fondent en un culot métallique. Le brevet spécifie en outre l'utilisation des produits secondaires résultant de cette attaque.

112305. — *Perfectionnements dans la fabrication du gaz d'éclairage.* — Breittmayer, repr. par Roquet, 26, rue de Maubeuge; 15 juin.

Épuration fondée sur la réaction, en présence de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, réaction qui donne naissance à du soufre libre et à de l'eau.

113324. — *Procédé de préservation de la viande et du poisson.* — Nobel, repr. par Armengaud aîné, 45, rue Saint-Sébastien; 14 juin.

Avant d'abattre l'animal, on injecte dans les veines ou dans les tissus, à l'état de dissolution, la substance préservatrice; acide salicylique et ses sels, acide borique, silicate de soude, etc.

113364. — *Emploi de la vapeur d'eau à l'épuration des fontes et notamment des fontes phosphoreuses et sulfureuses.* — Servais et Feltgen, à Nancy; 22 juin.

La description des appareils qui sont le fond du brevet ne saurait être clairement exposée sans figures.

113381. — *Production simultanée de l'alcool et de la pâte à papier au moyen des tiges de maïs, sorgho à balais, sorgho à sucre, des malvacées en général, etc.* — Geistodt, repr. par Desnos, 13, boulevard Saint-Martin; 16 juin.

Les matières hachées sont soumises, à l'air libre ou sous pression, à l'action des acides et de la chaleur. L'amidon se transforme en glucose qui entre en dissolution et qu'on fait ensuite fermenter. La solution est séparée à l'aide du laveur méthodique

espermont, de la partie solide que l'on convertit en pâte à apier.

113382. — *Emploi des résidus des amidonneries et des fécu-ries, en particulier du gluten et des matières albuminoïdes des rains, ainsi que des tourteaux en provenant, dans la fermen tion des mélasses et autres matières sucrées.* — Le même; 3 juin.

113453. — *Epuration du gaz d'éclairage et de chauffage par absorption des acides libres qu'il contient.* — Mallet, repr. par esnos; 23 juin.

Emploi de l'ammoniaque caustique pour absorber l'acide car-onique et l'hydrogène sulfuré. Cette absorption peut aussi être ffectuée par une solution de carbonate de soude ou de potasse isposée dans une série de laveurs, ou par des solutions salines turées d'ammoniaque.

113521. — *Appareil automatique destiné à la fabrication de ertains corps organiques et notamment du sulfate de quinine.* - Marié, repr. par Armengaud jeune, 23, boulevard de Stras-ourg; 27 juin.

112695. — *Nouvelles matières colorantes.* — Willm, Bou-hardet et Girard, 20, rue des Écoles; 7 juillet, et additions es 26 juillet et 25 septembre 1876.

Ces matières colorantes sont obtenues par l'action des hypo-hlorites, hypobromiques et hypoiodites ou autres agents à la ois oxydant et chlorurant, bromurant ou iodurant sur une solu-on alcaline de fluorescéine ou de composés analogues. La éaction a lieu à froid; quand elle est terminée, ce qui a lieu après addition de tout le réactif employé (8 molécules de chlore, etc. ctif pour 1 moléc. de fluorescéine) on précipite par l'acide chlo-ydrique. Ces matières qui sont nommées *auréosines* sont so-ubles dans les alcalis, avec une couleur brune; ces solutions éten-ues présentent une fluorescence verdâtre avec un fond plus ou oins rose. Celles au brome ou à l'iode sont beaucoup plus ouges que celles au chlore, aussi sont-elles désignées comme uréosines *rouges*, et les autres comme auréosines *jaunes*. Les au-eurs préparent aussi des auréosines mixtes au chlore et au brome.

En traitant ces matières par l'acide nitrique étendue et bouil-ant, libre ou à l'état naissant, on obtient d'autres matières rou-

113723. — *Nouvel alliage métallique dit « sid inaltérable*). — Schmitte, 3, rue du Dragon ; 11 j

Cet alliage est formé de fer, de nickel, de tung nium et de cuivre.

113731. — *Application du résidu du prussiate, tion et à la clarification du sucre et autres matie* well et Cie, repr. par Digeon, 13, rue de Marseil

Ces résidus sont employés à la place du noir emploi dispenserait d'une partie des autres opéra cation.

113739. — *Application nouvelle dans les peint d'essences de houille dites chlorées.* — Dubois, r 25, rue des Templiers, Marseille; 15 juillet.

Les huiles chlorées, dont l'auteur recommand celles qui résultent de l'action du chlore, à satu huiles de goudron de houille distillant jusqu'à 3 sont employées notamment pour la peinture de hydrocarbures minéraux ou végétaux, préparé façon, serviront aussi à ces usages.

113745. — *Fourneau de minéralurgie.* — Hén de-Berg (Ardèche); 19 juillet.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Déterminations thermochimiques; par M. BERTHELOT.

COMPOSÉS DE L'AZOTE.

Voici quelques déterminations expérimentales que j'ai eu occa-[redacted]aire dans ces dernières années et qui n'ont point paru [redacted] présent recueil.

I. — *Composés oxygénés de l'azote :*

NOMS.	COMPOSANT.	COMPOSÉ.	POIDS équivalent.	CHALEUR DÉGAGÉE.			
				État gazeux.	État liquide.	État solide.	État dissous.
Bioxyde d'azote..	$Az+O^2$	AzO^2	30	—43,3	»	»	»
Acide azoteux....	$Az+O^3$	AzO^3	38	—32,8	»	»	— 8,9
Acide hypoazotique....	$Az+O^4$	AzO^4	46	—24,3	—20,0	»	»
Acide azotique anhydre.....	$Az+O^5$	AzO^5	54	—22,3	—19,9	—15,8	— 7,4
Acide hydraté....	$Az+O^5+HO$	AzO^5HO	63	—21,8	—14,6	—14,0	— 7,4
Id. Id.	$Az+O^6+H$	AzO^6H	63	+12,7	+19,9	+20,5	+27,1

Il convient de joindre à ces chiffres celui de la formation du protoxyde d'azote, d'après Favre, Silbermann et Thomsen :

Protoxyde d'azote... $Az+O$ AzO 22 gaz : —9,0 liq. — 6,8

1. — On voit par ces chiffres que la formation de tous les oxydes de l'azote, au moyen de leurs deux composants gazeux, absorbe de la chaleur. Aussi n'a-t-elle pas lieu directement. On s'explique encore la grande énergie des mélanges et combinaisons déto-

nantes formées par les composés oxygénés de l'azote et par leurs sels ; car la force des matières explosibles dépend du volume des gaz et de la chaleur dégagée : celle-ci étant d'autant plus considérable que le composé oxydant en dégage par sa propre décomposition.

2. — On remarquera encore que le bioxyde d'azote joue en quelque sorte le rôle de radical par rapport aux composés plus oxygénés de l'azote, ceux-ci étant tous formés avec dégagement de chaleur à partir du bioxyde d'azote :

$$AzO^2+O = AzO^3 \text{ gaz, dégage } +10,5.$$
$$AzO^2+O^2=AzO^4 \text{ gaz, — } +19,0.$$
$$AzO^2+O^3=AzO^5 \text{ gaz, — } +21,0.$$

La formation thermique de l'acide hypoazotique absorbe une quantité de chaleur voisine de celle de l'ozone, sous le même volume :

$$Az(2v)+O^4(4v)=AzO^4(4v), \text{ absorbe } -24,3.$$
$$O^2(2v)+O^4(4v)=O^6 \text{ (ozone), absorbe } -29,6.$$

3. — Le changement d'un azotite en azotate s'effectue avec dégagement de chaleur, soit :

$$AzO^3 \text{ gaz } +O^2= AzO^5 \text{ gaz } : +10,5.$$
$$AzO^3 \text{ dissous } +O^2= AzO^5 \text{ dissous } : +18,5.$$
$$\left.\begin{matrix} AzO^4Ba \text{ dissous} \\ \text{— solide} \end{matrix}\right\} +O^2= \left\{\begin{matrix} AzO^6Ba \text{ dissous} : +21,7. \\ \text{— solide} : +23,5. \end{matrix}\right.$$
$$\left.\begin{matrix} AzO^4Ag \text{ dissous} \\ \text{— solide} \end{matrix}\right\} +O^2= \left\{\begin{matrix} AzO^6Ag \text{ dissous} : +20,3. \\ \text{— solide} : +17,2. \end{matrix}\right.$$

4. — Voici le calcul de la chaleur de formation des azotates depuis les éléments :

	ÉLÉMENTS.	COMPOSÉS.	CHALEUR DÉGAGÉE.
Azotate de potasse.....	$Az+O^6+K$	AzO^6K solide.	+97,0
— de soude.....	$Az+O^6+Na$	AzO^6Na	+83,9
— d'argent.....	$Az+O^6+Ag$	AzO^6Ag	+ 6,5
— de plomb..... . .	$Az+O^6+Pb$	AzO^6Pb	+30,7
— d'ammoniaque.....	$Az^2+O^6+H^4$	$AzO^6H.AzH^3$	+80,7
Azotite d'ammoniaque.....	$Az^2+O^4+H^4$	$AzO^4H\ AzH^3$	+57,6
Acide azotique.....	$Az+O^6+H$	AzO^6H	gaz +12,4 liquide +19,9 solide +20,5

Ces nombres sont indispensables dans le calcul des effets produits par la poudre et les matières explosives.

5. — La formation par les éléments, azote, oxygène, hydrogène, de l'acide azotique gazeux, AzO^6H, dégage une quantité de chaleur + 12,7 voisine de celle du gaz bromhydrique (+13,5); ce qui concorde avec la production directe du premier acide dans la combustion d'un mélange d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

6. — J'ai encore trouvé, par expérience, pour la formation de l'acide azotique hydraté au moyen de l'acide anhydre et de l'eau:

$$AzO^5+HO=AzO^6H.$$

Tous corps gazeux..... +5,3.
liquides..... +5,3.
solides..... +1,1.

7. — La formation de l'azotate d'ammoniaque cristallisé, depuis l'acide gazeux et la base gazeuse, dégage sensiblement la même quantité de chaleur que celle du chlorhydrate d'ammoniaque:

$$AzO^6H+AzH^3=AzO^6H,AzH^3 : +41,9.$$
$$HCl+AzH^3= HCl,AzH^3 : +42,5.$$

8. — La décomposition de l'azotite d'ammoniaque en eau et azote libre, a été mesurée par expérience :

AzO^4H,AzH^3 cristallisé $=Az^2+2H^2O^2$ liquide, dégage +80,4.

L'eau étant gazeuse, on aurait +61,0.

9. — La décomposition de l'azotate d'ammoniaque, par la chaleur, peut s'effectuer suivant plusieurs modes tout à fait distincts et dont la diversité sert de type pour les décompositions multiples des matières explosibles, décompositions accompagnées d'effets thermiques et mécaniques extrêmement différents.

1° *Formation du protoxyde d'azote :*

AzO^6H,AzH^3 solide $=Az^2O^2+2H^2O^2$ liquide, dégage : +39,6.
— fondu $=Az^2O^2+2H^2O^2$ gazeux, dégage : +26,0 environ.

2° *Formation de l'azote et de l'oxygène :*

AzO^6H,AzH^3 fondu $=Az^2+O^2+2H^2O^2$ gazeux... . : +44,0.

3° *Formation du bioxyde d'azote :*

AzO^6H,AzH^3 fondu $=Az+AzO^2+2H^2O^2$ gaz..... : + 1,0.

4° *Formation de l'acide hypoazotique :*

AzO^6H,AzH^3 fondu $=1^1/_2Az+{}^1/_2AzO^4+2H^2O^2$ gaz.. : +32,0.

5° *Formation de l'acide azotique* (*dissociation*) :

AzO^6H,AzH^3 fondu $= AzO^6H$ gaz $+ AzH^3$ gaz..... : —37,0 environ.

Quatre de ces réactions sont exothermiques et répondent à un phénomène explosif (*nitrum flammans*). Mais la chaleur dégagée varie de + 1 à + 44. Ces décompositions pouvant s'accomplir d'ailleurs simultanément sur des portions différentes de matière, au moment d'un échauffement brusque, on conçoit la diversité des effets observés.

10. — La formation de l'ammoniaque, par la réduction de l'acide azotique, dégage :

AzO^5HO dilué $+ 8H = AzH^3$ étendue $+ 8HO$: + 283 cal.,5.

Si l'ammoniaque s'unit en même temps à un deuxième équivalent d'acide azotique étendu, la chaleur dégagée s'élève à + 296. Soit + 37 cal. pour chaque équivalent d'hydrogène fixé.

De même la formation de l'oxyammoniaque :

AzO^5HO étendu $+ 6H = AzH^3O^2$ étendu $+ 6HO$: + 213,6.

Si l'oxyammoniaque demeure unie avec l'acide étendu, la chaleur dégagée s'élève à + 222,8. Soit + 37 cal.,1 pour chaque équivalent d'hydrogène fixé, ou sensiblement le même chiffre que dans la formation de l'ammoniaque.

Au lieu de faire intervenir l'hydrogène libre, opère-t-on avec un corps capable de dégager de l'hydrogène, il faut ajouter aux chiffres précédents, la chaleur qui serait dégagée par la formation de chaque équivalent d'hydrogène libre.

Par exemple, le zinc traité par l'acide chlorhydrique étendu, dégage 1 gramme d'hydrogène avec production de + 17 cal.,1 : la chaleur dégagée par la métamorphose de cet hydrogène en ammoniaque ou en oxyammoniaque, sera donc + 54 calories. Avec l'étain, on aurait seulement + 38 calories.

11. — Les métaux et autres corps oxydables, en agissant sur l'acide azotique, donnent lieu, suivant les conditions, aux quatre oxydes de l'azote et à l'azote. Voici le calcul de la chaleur développée dans ces oxydations, si fréquentes en chimie. Soit Q la chaleur dégagée par l'union de 8 grammes d'oxygène libre avec le corps oxydable, amené au même état de combinaison finale, on aura pour l'acide azotique étendu :

AzO^6H étendu, en produisant :

AzO^4 gaz	$+HO$ liquide	$+O$	combiné,	dégage	$(Q-16,9)$
AzO^3 gaz	$+HO$ —	$+O^2$	—	—	$(Q-12,7)2$
— dissous			—	—	$(Q-9,2)2$
AzO^2 gaz	$+HO$ —	$+O^3$	—	—	$(Q-12,0)3$
AzO gaz	$+HO$ —	$+O^4$	—	—	$(Q-0,4)4$
Az gaz	$+HO$ —	$+O^5$	—	—	$(Q+1,5)5$

On voit que la chaleur dégagée augmente, à mesure que la réduction devient plus complète, jusqu'à surpasser la chaleur fournie par l'oxygène libre.

Les nombres précédents se rapportent à l'acide azotique étendu. Si l'acide était monohydraté, il faudrait ajouter sa chaleur de dilution, soit $+7,2$ aux valeurs précédentes ; mais on devrait aussi tenir compte en sens inverse de l'action propre du dissolvant final, qui n'est plus assimilable à l'eau.

Avec l'acide azotique ordinaire, AzO^6H+3HO, il faut ajouter $+2^{cal},8$ aux valeurs précédentes et tenir compte du dissolvant final.

Donnons encore les chiffres relatifs à l'acide azoteux :

AzO^3 étendu, en produisant :

AzO^2+O	combiné,	dégagé	$(Q-17,4)$.
$Az+O^3$	—	—	$(Q-8,6)3$.

Déterminations thermochimiques : oxyammoniaque ; par M. BERTHELOT.

1. — J'ai trouvé

Oxyammoniaque : $Az+H^3+O^2=AzH^3O^2$ étendu : $+23,7$.
Chlorhydrate : $Az+H^3+O^2+Cl=AzH^3O^2,HCl$ cristallisé : $+75,5$.

2. — On en conclut que l'oxydation de l'ammoniaque et de son chlorhydrate absorberait de la chaleur

AzH^3 étendue $+O^2=AzH^3O^2$ étendue : $-11,4$.

$$\left.\begin{array}{l} AzH^3,HCl \text{ dissous} \\ \text{— solide} \end{array}\right\}+O^2=\left\{\begin{array}{l} AzH^3O^2,HCl \text{ dissous} : -16,7. \\ \text{— solide} : -15,4. \end{array}\right.$$

3. — Réciproquement la transformation de l'oxyammoniaque en ammoniaque

AzH^3O^2 dissoute $+H^2=AzH^3$ dissoute $+H^2O^2$, dégage : $+80,4$.

De même sa combustion

AzH^3O^2 étendue $+O=Az+3HO$: $+79,8$.

4. — *Action des alcalis.* — Les alcalis étendus déplacent l'oxyammoniaque immédiatement et en totalité, comme le prouvent les mesures thermiques. Ce qui s'explique : l'union de cette base avec les acides étendus dégageant $4^{cal},4$ de moins que la potasse et 3,35 de moins que l'ammoniaque.

Les alcalis concentrés détruisent, au contraire, l'oxyammoniaque. Avec la potasse, il se produit aussitôt, comme on sait, de l'ammoniaque et de l'azote

$$AzH^3O^2 = {}^1/_3AzH^3 + {}^2/_3Az + H^2O^2 \text{ dégage : } +57,0.$$

J'ai observé quelques faits nouveaux dans la réaction de l'ammoniaque. Cet alcali en dissolution, même saturée, ne détruit pas l'oxyammoniaque. Le gaz ammoniac est absorbé par le chlorhydrate d'oxyammoniaque sec, sans destruction immédiate, l'oxyammoniaque semblant être mise d'abord en liberté à l'état liquide, et avec une tension de vapeur très-sensible : ce qui permet d'en constater la présence dans les gaz par des analyses convenables.

Mais l'oxyammoniaque ne subsiste pas : elle se détruit peu à peu, en donnant surtout naissance à du protoxyde d'azote et à de l'ammoniaque

$$AzH^3O^2 = {}^1/_2AzO + {}^1/_2AzH^3 + 1{}^1/_2HO, \text{ dégage : } +41 \text{ cal.},1.$$

Au bout de 48 heures, près des $^2/_3$ de l'oxyammoniaque avaient éprouvé cette transformation, $^1/_7$ seulement se trouvant changé en azote et ammoniaque.

Le composé AzH, dont on aurait dû soupçonner l'existence, n'a pu être constaté dans aucune réaction.

5. — Au contraire, l'oxyammoniaque est stable en présence des acides, composés dont l'union lui enlève une partie de son énergie. C'est là, d'ailleurs, un résultat général en chimie : *un système est d'autant plus stable, toutes choses égales d'ailleurs, qu'il a perdu une fraction de son énergie plus considérable.*

6. — En résumé, les observations thermiques confirment et précisent les propriétés instables de l'oxyammoniaque, instabilité due au caractère exothermique de ses divers modes de décomposition.

Détermination thermochimiques. — Composés du chlore brome et de l'iode, par **M. BERTHELOT.**

J'ai obtenu dans mes expériences les chiffres suivants :

NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	ÉQUIVALENTS.	ÉTAT des composants.	CHALEUR DÉG. le composé é	
					gazeux.	solide.
. bromhydrique.	H+Br	HBr	1	Brome liq. — gaz.	+ 9,5 +13,5	» »
. iodhydrique...	H+I	HI	128	Iode sol.. — gaz..	+ 6,2 — 0,8	» »
. hypochloreux.	Cl+O	ClO	43,5	Cl gaz.	— 7,6	»
. hypobromeux.	Br+O	BrO	88	Br liquide.	»	»
. hypoiodeux...	I+O	IO	135	I solide.	»	»
de chlorique...	Cl+O⁵+HO	ClO⁶H	84,5	Cl gaz.	»	»
de bromique...	Br+O⁵+HO	BrO⁶H	129	Br liquide. Br gaz.	» »	» »
. iodiq. anhydre.	I+O⁵	IO⁵	167	I solide.	»	+22,8
— hydraté...	I+O⁵+HO	IO⁵HO	176	Id.	»	+24,3
— Id.....	I+O⁶+H	IO⁶H	176	Id.	»	+58,8

1. — *Formation des sels solides.*

$Cl+O^6+K=ClO^6K$ solide : +94,6
$Cl+O^6+Na=ClO^6Na$: +85,4.

$Br+O^6+K=BrO^6K$ solide : +83,9 (Br liquide).
+87,6 (Br gazeux).

$I+O^6+K=IO^6K$ solide : +123,9 (I solide).
+128,4 (I gazeux).

2. — $ClO^6K=KCl+O^6$. Corps solides : +11,0

$ClO^6Na=NaCl+O^6$. Corps solides : +12,3

$ClO^6Ba=BaCl+O^6$. Corps solides : +12,6

ClO^6H dissous $=HCl$ dissous $+O^6$: +16,8
Même valeur pour les changements des chlorates di
en chlorures dissous et oxygène gazeux.

BrO^6K solide $=HBr$ solide $+O^6$: +11,1

BrO^6H étendu $=HBr$ étendu $+O^6$: +15,5
Même valeur pour le changement des bromates di
en bromure dissous et oxygène gazeux.

IO^6K solide $=KI$ solide $+O^6$: $-44,1$
IO^6K dissous $=HI$ dissous $=O^6$: $-43,4$.

Même valeur pour les changements des iodates dissous en iodures.

L'oxydation effectuée par un chlorate ou par un bromate dégage plus de chaleur que par l'oxygène libre ; mais c'est le contraire avec un iodate.

3. — Comparons les trois réactions principales dont les systèmes formés par un corps halogène et un alcali sont susceptibles,

$3Cl^2$ gaz $+6KO$ étendue	$3(ClO,KO)$ dissous $+$ $3KCl$ dissous..	$+$ 76,2
	ClO^5,KO dissous $+$ $5KCl$ dissous...	$+$ 94,2
	$6KCl$ dissous $+O^6$.....	$+111,0$

Le dégagement de chaleur et la stabilité vont croissant de l'hypochlorite au chlorate et à l'oxygène libre,

$3Br^2$ gaz $+6KO$ étendue	$3(BrO,KO)$ dissous $+$ $3KBr$ dissous..	$+57,6$
	BrO^5,KO dissous $+$ $5KBr$ dissous...	$+51,0$
	$6KBr$ dissous $+O^6$.....	$+71,1$

La formation de l'hypobromite dégage une quantité de chaleur un peu plus grande que le bromate, ce qui explique la stabilité relative du premier composé ; mais le bromure et l'oxygène demeurent la réaction qui dégage le plus de chaleur. On sait que la potasse concentrée peut donner de l'oxygène en agissant sur le brome libre.

$3I^2$ gaz $+$ $6KO$ étendue	$3(IO,KO)$ dissous $+$ $3KI$ dissous..	$+19,5-3x$
	IO^5,KO dissous $+$ $5KI$ dissous...	$+26,4$
	$6KI$ dissous $+$ O^6.....	$-17,7$

La formation de l'iodate l'emporte sur toutes les autres, et le dégagement de l'oxygène libre entraînerait une absorption de chaleur, contrairement à ce qui arrive pour le chlorate et le bromate. Aussi n'a-t-il pas lieu à la température ordinaire, mais seulement avec le concours d'une énergie étrangère empruntée à l'acte de l'échauffement.

On voit que les principales circonstances de la formation des combinaisons entre l'oxygène et les corps halogènes sont d'accord avec les données thermiques.

Déterminations thermochimiques : Série du cyanogène, par M. BERTHELOT.

J'ai obtenu dans mes expériences les résultats suivants :

NOMS.	SÉRIE DU CYANOGÈNE. Composants.	Composés.	ÉQUIVALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE, le composé étant gazeux.	liquide.	solide.	dissous.
yanogène (C diamant).....	C^2+Az	C^2Az	27	−41,0	»	»	»
:. cyanhyd. (Id.)..	C^2+Az+H	C^2AzH	65,1	−14,1	− 8,1	»	− 8,0
yan. de potassium.	C^2+Az+K	C^2AzK	44	»	»	+15,7	+12,9
yan. d'ammonium.	$C^2+Az^2+H^4$	C^2AzH, AzH^3	126	»	»	+32,7	+28,3
yan. de mercure.	$C^2+Az+Hg$	C^2AzHg	134	»	»	−10,2	−14,7
yan. d'argent.....	$C^2+Az+Ag$	C^2AzAg	61,5	»	»	−18,6	»
alor. de cyanogène	$C^2+Az+Cl$	C^2AzCl	153	−21,5	−13,2	»	»
d. de cyanogène..	C^2+Az+I	C^2AzI	81,1	»	»	−23,1	−25,9
yanate de potasse.	$C^2+Az+K+O^2$	C^2AzKO^2		»	»	+116,5	+114,8

On a encore :

CyH gaz $+AzH^3$ gaz $=CyH,AzH^3$ solide : +20,5
Cy gaz +K=CyK solide : +86,7
Cy gaz +Hy (liq.) =CyHy solide: +30,8
Cy gaz +Ag=CyAg (précipité): +27,4
Cy gaz +H gaz =CyH gaz : +26,9
Cy+O+KHO^2 solide $=CyO^2K$ solide +HO solide : +89,5

HgCy+KCy=HgCy,KCy solide: +8,3
AgCy+KCy=AgCy,KCy solide : +11,2

CyH étendu +KO étendue =KCy étendu : +3,0
CyH étendu $+AzH^3$ étendue $=AzH^3HCy$ étendu : +1,3
CyH étendu +HgO précipité =HgCy étendu +15,5
CyH étendu +AgO précipité +AgCy précipité : +20,9

'aleurs qui expliquent pourquoi la potasse unie à l'acide cyanhyque est déplacée par l'oxyde de mercure.

L'acide chlorhydrique étendu dégageant seulement : +9,5, en nissant avec l'oxyde de mercure, on s'explique comment l'acide

cyanhydrique qui dégage +15,5 devra le déplacer en prései de beaucoup d'eau. Mais si les deux hydracides sont anhydr ainsi que leurs sels, l'action est inverse, parce que :

HCl gaz +HgO=HgCl solide +HO gaz, dégage : +23,5
HCy gaz +HgO=HgCy solide+HO gaz, — +18,3

La dernière quantité est, comme on voit, la plus petite deux.

L'oxyde de fer déplace la potasse dans le cyanure de pot sium dissous, pour des raisons thermiques analogues. En eff

3CyH dissous +3KO étendue, dégage : + 8,7
3CyH dissous +2KO+FeO (précipité) : +39,3

c'est-à-dire que la substitution de KO par FeO, dans la forn tion du ferrocyanure, dégage +30,6.

On a encore pour l'acide cyanhydrique :

Cy^3FeH^2 dissous +2KO étendue, dégage : +13,5×2

c'est-à-dire la même quantité de chaleur que les acides forts ; qui contraste avec la faible quantité de chaleur dégagée l'acide cyanhydrique.

Déterminations thermo-chimiques : Valeurs diverses, par M. BERTHELOT.

J'ai obtenu dans mes expériences les résultats suivants :

I. — *Composés oxygénés.*

COMPOSÉS OXYGÉNÉS.				
Acide sulfureux.....	$S+O^2$	SO^2	32	+34,55 (composé gazeux).
Acide hydrosulfureux.	S^2+O^2+HO	S^2O^2,HO	57	+8,8 (composé dissous).
Acide carbonique.....	$C^2O^2+O^2$	C^2O^4	44	+68,2 (par combustion directe l'oxyde de carbone, sa aucun mélange).
Ozone.....	O^2+O	O^3	24	—14,8.
Bioxyde d'hydrogène..	$HO+O$	HO^2	17	—11,2 (composé dissous).
Bioxyde de baryum...	$BaO+O$	BaO^2	84,5	+6,05 (composé anhydre).

II. — *Chlorures acides.*

CHLORURES ACIDES.			ÉQUIVALENTS du composé.	CHALEUR DÉGAGÉE		
NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.		État gazeux du composé.	État liquide.	Ét liqu
re phospho-	$P+Cl^3$	PCl^3	137,5	+68,9	+ 75,8	
e phospho-	$P+Br^3$	PBr^3	271	»	+ 42,6	
re phospho-	$P+Cl^5$ PCl^3+Cl^2	PCl^5	208,5	»	»	+10 + 3
lorure phos- que.....	$P+Cl^3+O^2$ PCl^3+O^2	PCl^3O^2	153,5	»	+142,4 + 66,6	

ormation des principaux oxysels solides, depuis leurs élém pris dans leur état actuel, par M. BERTHELOT.

NOMS.		CHALEU dégagée
s (voir p. 434).....		
s.....	$S+O^4+K$	+171,1
	$S+O^4+Na$	+163,2
	$S+O^4+Mg$	+150,2
	$S+O^4+Mn$	+123,8
	$S+O^4+Pb$	+107,0
	$S+O^4+Zn$	+116,7
	$S+O^4+Cu$	+ 91,4
	$S+O^4+Ag$	+ 63,9
lfite.....	S^2+O^3+K	+133,7
ates (carbone diamant).	$C+O^3+K$ $C+O^3+Na$	+138,9 +134,8
es (même remarque).	$C^2+H+K+O^4$ $C^2+H+Na+O^4$	+155,1 +150,6
s (même remarque)..	$C^4+H^3+K+O^4$ $C^4+H^3+Na+O^4$	+174,2 +168,6
s (même remarque).	$C^4+K^2+O^3$	+323,6 ou 161,8×2
	$C^4+Na^2+O^3$	+313,8 ou 156,9+2

nombres de ce tableau n'ont pas été mesurés directement; e la chaleur observée lorsqu'on décompose les chlorures acides par les alcalis.

IV. — *Formation des acides et des bases anhydres.*

COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	ÉQUIVAL.	CHALEUR DEGAGÉE. Eau liq.	CHALEUR DEGAGÉE. Eau solide
AzO^5 solide + HO	AzO^5,HO solide	63	+ 1,8	+ 1,1
AzO^5 liquide + HO	AzO^5,HO liquide	63	+ 5,3	+ 4,6
SO^3 solide + HO	SO^3,HO... liquide	49	+10,2	+ 9,5
	cristallisé	49	+10,6	+ 9,9
IO^5 solide + HO	IO^5,HO cristallisé	175	+ 1.5	+ 0,8
$C^4H^3O^3$ liquide + HO	$C^4H^4O^4$ ... liquide	60	+ 6,95	+ 6,2
	cristallisé	»	+ 9,4	+ 8,7
BaO + HO	BaO,HO solide	76,5	+ 8,8	+ 8,1
SrO + HO	SrO,HO Id.	60,8	+ 8,6	+ 7,9
CaO + HO	CaO,HO Id.	37	+ 7,55	+ 6,85
PbO + HO	PbO,HO Id.	120	+ 1,2	+ 0,5
$C^4HCl^3O^2$ liq. + H^2O^2 (chloral).	$C^4HCl^3O^2$,H^2O^2 liq. à 46°	165,5	+ 7,3	»
	Id. Id à 96°,5	»	+ 6,2	»
	Id. sol. à 0°	»	+11,8	+10,4
	Id sol. à 40°	»	+12,8	»

tion des principaux sels, dans l'état dissous ou précipité, au moyen acides dissous (1 équiv. dissous dans 2 litres ou 4 litres de ur) vers 15 degrés, d'après M. Berthelot.

trouvé par expériences :

CHLORURES HCl 1 éq.=2 l.	AZOTATES AzO⁶H 1 éq.=2 l.	ACÉTATES C⁴H⁴O⁴ 1 éq.=2 l.	FORMIATES C²H²O⁴ 1 éq.=2 l.	OXALATES ½C⁴H²O⁸ 1 éq.=4 l.	SULFATES SO⁴H 1 éq.=2 l.	SULFURES HS 1 éq.=8 l.	CYANURES CyH 1 éq.=2 l.	CARBONATES CO² 1 éq.=15 l.
13,7	13,7	13,3	13,4	14,3	15,85	3,85	2,9	10,2
13,7	13,8	13,3	13,4	14,3	15,7	3,85	3,0	10,1
12,45	12,5	12,0	11,9	12,7	14,5	3,1	1,3	5,3
14,0	13,9	13,4	13,5	18,5(2)	15,6	3,9	»	9,8(3)
13,85	13,9	13,4	13,3	16,7	18,1(3)	»	»	11,1
14,0	13,9	13,3	13,5	17,6	15,4(3)	»	»	10,5(4)
13,8(6)	13,8(6)	»	»	»	15,6	»	»	9,0
11,8	11,7	11,3(6)	10,7	14,3	13,5	5,1(3)	»	6,8(4)
10,7	»	9,9	»	«	12,5	7,3	»	5,0
11,3	»	»	»	»	13,1	»	»	»
11,6	»	»	»	»	13,3	»	»	»
9,8	9,8	8,9	6,6	12,5	11,7	9,6	»	5,0
7,7	7,7	6,5	6,6	12,8	10,7(3)	13,3	»	6,7
10,7(1)	»	»	»	»	»	»	»	»
7,5(6)	7,5	6,2	»	»	9,2	15,8	»	2,4
9,45	»	»	»	»	»	24,35	15,5	»
»	5,2	4,7	»	12,9	7,2	27,9	20,9(3)	6,9
+20,6(3	»	»	»	»	»	»	»	»
5) 9,3	»	»	»	»	10,5	»	»	»
5) 5,9	5,9	4,5	»	»	5,7	»	»	»

équiv. = 2 litres. — (1) 1 équiv. = 25 litres. — (**) 1 équiv. = 6 litres. —(2) iv. = 10 litres. —(3) Précipité ; observation qui s'applique aux oxalates et aux nates terreux et métalliques, ainsi qu'aux sulfures métalliques. — (4) Cristallisé lydraté. — (6) 1 équiv. = 4 litres; ce qui s'applique à tous les sels formés par ydes insolubles. — (7) Très-étendu.

ı chaleur dégagée dans la formation des sels métalliques va- otablement avec la concentration. Il en est de même pour les ammoniacaux formés par les acides faibles et pour les alcoo- alcalins.

Formation des sels alcalins des acides polybasiques, 1 équivalent de la base étant dissous dans 2 litres de liqueur aqueuse et l'acide dans un volume d'eau équivalent, vers 15°

NOM DES ACIDES ET FORMULES.		POIDS MOLÉCULE	NaO.	KO.	AzH^3.	BaO.
Sulfurique.	$S^2O^6H^2$	98	1 NaO 14,7 2 NaO 15,85×2	14, 8 18, 7×2	13,6 14,5×2	» »
Oxalique	$C^2H^2O^4$	90	1 NaO 13,8 2 NaO 14, 3×2	13, 8 14, 3×2	» 13,7×2	» »
Tartrique.....	$C^8H^6O^{12}$	150	1 NaO 12,9 2 NaO 12,95×5	» »	» »	» »
Carbonique (diss.).	CO^4	44	1 NaO 11,0 2 NaO 10, 1×2	11, 1 10, 2×2	9,7 6,2× 2 à 5,2×2 (1)	» »
Borique	BO^4	70	1 NaO 11,6 2 NaO 9, 9×2 (1)	» »	8,9 8,8×2 (1)	» »
Citrique	$C^{12}H^4O^{14}$	192	1er NaO 12. 6 2e NaO 13, 8 3e NaO 13, 2 4e NaO 0, 8 à 0,0 (1)	» » » »	11,2 11,2 11,5 0,2	1er BaO 13.4 2e BaO 14,3 3e BaO 15,0 4e BaO 0,7
Phosphorique	$PO^4,3HO$	98	1er NaO 11, 7 2e NaO 11, 8 3e NaO 7, 2 4e NaO 1, 6 (1)	» » » »	13,5 12,8 ou 9,3 (2) 8,8 ou 0,2 (2) »	» » » »

Chaleur de combinaison rapportée à l'état solide ;
par M. BERTHELOT.

La chaleur de formation d'un sel solide s'obtient en ajoutant s chaleurs dégagées par les actions successives de l'acide sur eau (D_t à la température t), de la base sur l'eau (D'_t) et de l'acide ssous sur la base dissoute (Q_t) ; puis on retranche de la somme chaleur de dissolution du sel (Δ_t).

En général, en appelant S la chaleur dégagée dans la réaction un système de corps solides, transformés en un nouveau sys-me de corps solides, on aura :

$$S = \Sigma D_t + Q_t - \Sigma \Delta_t.$$

D'_t, Q_t, Δ_t, Δ'_t,... sont données par l'expérience ; ce sont des antités telles que chacune d'elles varie notablement avec la pérature t, *tandis que la quantité* S *en est à peu près indé-dante* dans des limites fort étendues pour les corps solides, endu que pour les corps pris dans cet état la chaleur spéci-que rapportée à des poids équivalents, est à peu près la somme celles de leurs composants. Les chaleurs de combinaison peu-ent donc être rapportées à l'état solide, au même titre que les leurs spécifiques atomiques le sont déjà dans la loi de Dulong ; qui montre toute l'importance de l'expression S, donnée plus ut.

L'état liquide ou dissous ne présente pas les mêmes avantages ; r exemple, la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide lorhydrique étendu sur la soude étendue, pris à un degré de ncentration donnée, varie de +14 cal.,7 à +10 cal.,5, entre ro et 100 degrés, c'est-à-dire près de moitié.

C'est ce qui montre l'importance des tableaux suivants, dont les nnées sont empruntées à mes expériences.

Formation des sels solides, depuis l'acide et la base anhydres, tous deux solides.

AZOTATES.		SULFATES.	
AzO^5+HO	+1,1	SO^3+HO (solide).	+ 9,9
AzO^5+BaO	+10,7	SO^3+BaO	+51,0
AzO^5+SrO	+3[illegible],1	SO^3+SrO	+47,8
AzO^5+CaO	+29,6	SO^3+CaO	+42,0
AzO^5+PbO	+[illegible]0,1	SO^3+PbO	+30,4
AzO^5+AgO	+19,2	SO^3+ZnO	+22,5
		SO^3+CuO	+21,3
CO^2 (solide) $+BaO$	+25,0*	SO^5+AgO	+28,0

Formation des sels solides, depuis l'acide hydraté et la base l tée, tous deux solides, par **M. BERTHELOT.**

Acide + base = sel + eau solide.

La chaleur dégagée offre cette propriété de ne pas varier sensiblement avec la t ture, contrairement à ce qui arrive pour les réactions opérées sur les corps dissous.

J'ai trouvé par expérience :

SYMBOLE des métaux.	AZOTATES AzO^6M.	FORMIATES C^2HMO^4.	ACÉTATES $C^4H^3MO^4$	BENZOATES $C^{14}H^5MO^4$	PICRATES $C^{12}H^2(AzO^4)^3MO^2$.	SULFATES SO^4M	OXALATES $\frac{1}{2}(C^2MO^8)$.	[illegible]
K	+41,2	+25,5	+21,9	+22,5	+30,5	+40,7	+29,4	+
Na	+36,4	+23,2	+18,3	+17,4	+24,3	+34,7	+26,5	+
Ba	+29,6	+18,5	+15,2	»	»	+33,0	+20,8(1)	
Sr	+31,2	+16,7	+14,7	»	IODATE K.	+29,5	+21,3(1)	
Ca	»	+13,5	+10,6	+ 8,2		+34,7	+18,9(1)	+
Mn	»	+ 7,6	+ 4,5	»		+15,6	+13,2(1)	
Zn	»	+ 6,2	+ 3,3	»		+11,9	×11,5(1)	
Cu	»	+ 5,4	+ 4,3	»		+10,5	»	
Pb	+19,7	+ 9,1	+ 5,1	»	+31,5	+19,9	+13,1	
Ag	+18,9	»	+ 7,6	»	»	+17,9	+12,5	

(1) Ce nombre se rapporte au sel précipité qui renferme de l'eau combinée.

Formation de divers composés organiques depuis leur ments (oxygène gazeux, hydrogène gazeux, azote ga carbone diamant); par **M. BERTHELOT.**

Je tire de mes expériences personnelles :

Acétylène.....	C^4+H^2	C^4H^2	26	— 64,0
Benzine.....	$C^{12}+H^6$	$C^{12}H^6$	78	— 5,0 liquide. — 12,0 gaz.
Aldéhyde.....	$C^4+H^4+O^2$	$C^4H^4O^2$	44	+ 46,0 liquide. + 40,0 gaz.
Aldéhyde ortho-propylique.....	$C^6+H^6+O^2$	$C^6H^6O^2$	58	+ 69 liquide.
Acétone	id.	id.	58	+ 65 liquide.
Acide formique.....	$C^2+H^2+O^4$	$C^2H^2O^4$	46	+ 87,4 gaz + 93 liquide. + 95,5 solide.
Acide oxalique solide	$C^4+H^2+O^8$	$C^4H^2O^8$	90	+ 197

hers composés : Chaleur dégagée dans la formation de l'acide + chaleur dégagée dans la formation de l'alcool. — Chaleur de for mation de l'eau. — 2 cal. pour chaque équivalent d'alcool.

ıer amylchlorhydrique liquide.....	$C^{10}+H^{11}+Cl$	106,5	+ 50
l. amylbromhydrique liquide (Br. liq.)	$C^{10}+H^{11}+Br$	151	+ 34
l. amyliodhydrique liquide (I. solide).	$C^{10}+H^{11}+I$	198	+ 19,5
l. azotique liquide.....	$C^4+H^5+Az+O^6$	91	+ 30,7
lorure acétique liquide.....	$C^4+H^3+Cl+O^2$	78,5	+ 63,5
omure acétique.. id.....	$C^4+H^3+Br+O^2$	123	+ 53,6
lure acétique .... id.....	$C^4+H^3+I+O^2$	170	+ 39
:amide solide.....	$C^4+H^4+Az^2+O^4$	88	+169

ırmation des éthers au moyen des alcools. État actuel des compo sants et des composés, par M. BERTHELOT.

J'ai trouvé par expérience (sauf les deux premiers corps) :

ALCOOL + ACIDE = ÉTHER + EAU			ALCOOL + ALCOOL = ÉTHER + EAU.	
			CHALEUR DÉGAGÉE.	
NOMS.	FORMULES.	ÉQUIVALENT.	Corps isolés et purs (1)	Corps dissous dans l'eau (2)
Éther chlorhydrique liquide.. ...	$C^4H^4(HCl)$	64,5	+3,4*	»
Éther iodhydrique.....	$C^4H^4(HI)$	156	+6,0*	»
Éther acétique	$C^4H^4(C^4H^4O^4)$	88	—2,0	—1, 8
Éther oxalique.....	$[C^4H^4]^2(C^4H^2O^8)$	146	—1,9×2	—1,75×
Acide éthyloxalique dissous.....	$C^4H^4(C^4H^2O^8)$	118	»	—3, 6
Éther méthyloxalique solide.....	$[C^2H^2]^2(C^4H^2O^8)$	118	+0,8×2	—1, 2×
Éther azotique,.....	$C^4H^4(AzO^6H)$	91	+6,2	—2, 6
Nitroglycérine (regardée comme insoluble)...	$C^6H^2(AzO^6H)^3$	227	+4,7×3	—2, 9×
Nitromannite solide (insoluble)..	$C^{12}H^2(AzO^6H)^6$	452	+3,9×6	—2, 5×
Éther ordinaire.....	$C^4H^4(C^4H^6O^2)$	74	—0,3	+0, 5
Acide méthylsulfurique.....	$C^2H^2(S^2O^8H^2)$	112	+23,8(1)	—5, 1
Acide éthylsulfurique.....	$C^4H^4(S^2O^8H^2)$	126	+14,7(1)	—4, 7
Acide iséthionique.....	$C^4H^6O^2,S^2O^6$	126	+16,0(1)	—3, 4
Acide propylsulfurique normal....	$C^6H^6(S^2O^8H^2)$	140	+15,9(1)	—4, 0
Acide isopropylsulfurique.....	$C^6H^6(S^2O^8H^2)$	140	+17,1(1)	—3, 3
Acide isobutylsulfurique (alcool de ferment).	$C^8H^8(S^2O^8H^2)$	154	+17,6(1)	—2, 2
Acide amylsulfurique (alcool de ferment)...	$C^{10}H^{10}(S^2O^8H^2)$	168	+19,5(1)	—0, 2
Acide glycérisulfurique.....	$C^6H^6O^4(S^2O^8H^2)$	172	+15,2(1)	—3, 2

(1) Alcool et acide sulfurique purs, acide éthéré en solution aqueuse étendue. (2) Composants et composés.

Formation des éthers et des alcools dans leur état actuel, au moyen des carbures d'hydrogène, d'après les expériences de M. BERTHELOT.

CARBURE + EAU = ALCOOL.		CARBURE + ACIDE = ÉTHER.			
NOMS.	COMPOSANTS.	FORMULE DU COMPOSÉ.	ÉQUIVALENT.	CHALEUR DÉGAGÉE. Carbure liquide	CHALEUR DÉGAGÉE. Carbure gazeux
Alcool ordinaire	$C^4H^4+H^2O^2$ (gaz)	$C^4H^4(H^2O^2)$ gaz	46	»	+16,9
		liquide	46	»	+26,5
	$C^4H^4+H^2O^2$ (liquide)	$C^4H^4(H^2O^2)$ liquide	46	»	+16,9
		dissous	46	»	+19,4
Alcool isopropylique	$C^6H^6+H^2O^2$ (gaz)	$C^6H^6(H^2O^2)$ liquide	60	»	+26,1
Son chang en alcool propylique	$C^6H^6+H^2O^2$ (liquide)	$C^6H^6(H^2O^2)$ liquide	60	»	+16,5
		dissous	60	»	+20,5
	$C^6H^6O^2$	$C^6H^6O^2$	60	»	0,0
Éther ordinaire	$C^4H^4+C^4H^6O^2$ (gaz)	$C^4H^4(C^4H^6O^2)$ gaz	74	»	+19,4
	$C^4H^4+C^4H^6O^2$ (liquide)	$C^4H^4(C^4H^6O^2)$ liquide	74	»	+16,1
		dissous dans l'eau	74	»	+22,0
Éther amylchlorhydrique	$C^{10}H^{10}+HCl$	$C^{10}H^{10}$ (HCl)	106,5	+17,8	+22,9
Éther amylbromhydrique	$C^{10}H^{10}+HBr$	$C^{10}H^{10}$ (HBr)	151	+15,2	+20,5
Éther amyliodhydrique	$C^{10}H^{10}+HI$	$C^{10}H^{10}$ (HI)	198	+14,8	+20,0
Bromure d'éthylène	$C^4H^4+Br^2$ (liquide)	$C^4H^4Br^2$	188	»	+29,3
	$C^4H^4+Br^2$ (gaz)	$C^4H^4Br^2$	188	»	+38,5 ou 48,2×2
Éther acétique	$C^4H^4+C^4H^4O^4$ (liquide)	C^4H^4 ($C^4H^4O^4$) liq	88	»	+14,9
	$C^4H^4+C^4H^4O^4$ (gaz)	C^4H^4 ($C^4H^4O^4$) gaz	88	»	+11,2
Acide éthylsulfurique	$C^4H^4+2SO^3H$ (pur)	C^4H^4 ($S^2O^6H^2$) dissous	126	»	+34,6
	$C^4H^4+2SO^3H$ (étendu)	C^4H^4 ($S^2O^6H^2$) id	126	»	+14,7
Acide propylsulfurique	$C^6H^6+2SO^3H$ (pur)	C^6H^6 ($S^2O^6H^2$) id	140	»	+33,6
	$C^6H^6+2SO^3H$ (étendu)	C^6H^6 ($S^2O^6H^2$) id	140	»	+16,7
Acide iséthionique	$C^4H^4+S^2O^6+H^2O^2$	$C^4H^4H^2O^2$ (S^2O^6) id	126	»	+53,3
	$C^4H^4+2SO^3H$ (étendu)	$C^4H^4H^2O^2$ (S^2O^6)	126	»	+16,0
	$C^4H^4O^2+S^2O^6$	$C^4H^4H^2O^2$ (S^2O^6)	126	+36,4 (1)	+48,2 (1)
Acide benzino-sulfurique	$C^{12}H^6+S^2O^6$	$C^{12}H^6$ (S^2O^6) dissous	158	+34,7	+41,9
	$C^{12}H^6+2SO^3H$ (étendu)	$C^{12}H^6$ (S^2O^6) id.	158	— 2,6	+ 3,0
Acide toluéno-sulfurique	$C^{14}H^8+S^2O^6$	$C^{14}H^8$ (S^2O^6) id.	172	+35,9	»
	$C^{14}H^8+2SO^3H$ (étendu)	$C^{14}H^8$ (S^2O^6) id	172	— 1,4	»
Benzino-sulfate de soude	$C^{12}H^6+S^2O^6+NaHO^2$	$C^{12}H^6NaS^2O^6$ sol $+H^2O^2$ sol	»	+60,3	»
Benzino-sulfate de baryte	$C^{12}H^6+S^2O^6+BaHO^2$	$C^{12}H^6BaS^2O^6$ sol. $+H^2O^2$ sol	»	+53,5	»
Éthylsulfate de soude	$C^4H^6O^2+2SO^3H$ Lq. $+NaHO^2$	C^4H^5 (S^2O^6NaH) $+H^2O^2$ sol	»	+40,6 (1)	»
Éthylsulfate de baryte	$C^4H^6O^2+2SO^3H$ Lq. $+BaHO^2$	C^4H^5 (S^2O^6BaH) $+H^2O^2$ sol	»	+33,2 (1)	»

(1) C.

on des aldéhydes et des acides organiques par oxydation,
d'après les expériences de M. BERTHELOT.

NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	CHALEUR dégagée	État physique du composé.
1° *Avec les carbures d'hydrogène.*				
thylique.....	$C^4H^2+O^2$	$C^4H^4O^2$	+ 46,8 + 54	gaz. liquide.
rthopropylique...	$C^6H^6+O^2$	$C^6H^8O^2$	+ 72,5	liquide.
ique.....	$C^4H^4+O^4$	$C^4H^4O^4$	+116,5 +124 +121,5	gaz. liquide. solide.
que	$C^4H^2+O^8$	$C^4H^2O^8$	+261	solide.
ique.....	$C^4H^2+O^2+H^2O^2$	$C^4H^3O^4$	+111 +113,5	liquide. solide.
que	$C^2H^4+O^6$	$C^2H^2O^4+H^2O^2$	+140 +137,6	liquide. solide.
2° *Avec les aldéhydes.*				
ique.....	$C^4H^4O^2+O^2$	$C^4H^4O^4$	+ 68,8 + 70,1	Tous corps gazeux. État actuel.
onique.....	$C^6H^6O^2+O^2$	$C^6H^6O^4$	+ 71,0	État actuel.
3° *Avec les alcools.*				
que liquide.....	$C^2H^4O^2+O^4$	$C^2H^2O^4+H^2O^2$	+100	État actuel
ique liquide	$C^4H^6O^2+O^4$	$C^4H^4O^4+H^2O^2$	+111	Id.
que liquide	$C^{10}H^{12}O^2+O^4$	$C^{10}H^{10}O^4+H^2O^2$	+131	Id.
arique solide....	$C^{22}H^{34}O^2+O^4$	$C^{22}H^{32}O^4+H^2O^2$	+180	Id.
ique solide.....	$C^4H^6O^2+O^{10}$ $C^4H^4O^4+O^6$	$C^4H^2O^8+H^2O^2$ $C^4H^2O^8+H^2O^2$	+261 +150	Id. Id.

n de divers composés organiques, d'après les expériences
de M. BERTHELOT.

Formation des amides par les sels ammoniacaux.

OMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	ÉQUIVALENTS.	CHALEUR dégagée.
que	$C^2H^2O^4,AzH^3$(dis.)	$C^2H^3AzO^2$ (diss.)	45	— 1,0
ique ou.....	$C^2H^2O^4,AzH^3$(dis.)	C^2HAz (dissous).	27	—10,4
ydrique.....				
.....	$C^4H^2O^8,2AzH^3$ cris.	$C^4H^4Az^2O^4$ (sol.).	88	— 1,2×2

Formation des corps polymères.

Diamylène	$2C^{10}H^{10}$ liquide.	$C^{20}H^{20}$ liquide.	140	+ 11,8
	$2C^{10}H^{10}$ gazeux.	$C^{20}H^{20}$ gazeux.	140	+ 22,3
Benzine	$3C^4H^2$	$C^{12}H^6$ gaz	78	+180
Chloral insoluble	$(C^4HCl^3O_7)n$	$nC^4HCl^3O^2$ liq.	n147,5	+ 8,9×n

Formation des chlorures acides avec les acides organiques
(BERTHELOT et LOUGUININE).

Acide pur + HCl gaz = Chlorure acide liq. + H^2O^2 liquide.

Chlorure acétique	$C^4H^3ClO^2$	78,5	— 5,5
Bromure Id.	$C^4H^3BrO^2$	123	— 2,9
Iodure Id.	$C^4H^3IO^2$	170	— 1,8
Chlorure butyrique	$C^8H^7ClO^2$	106,5	— 3,8
Bromure Id.	$C^8H^7BrO^2$	151	— 1,9
Chlorure valérique	$C^{10}H^9ClO^2$	120,5	— 2,5
Bromure Id.	$C^{10}H^9BrO^2$	165	— 1,7

De l'iodure d'amidon ; par M. BONDONNEAU.

L'iodure d'amidon est un composé défini d'amidon et d'iode se formant toujours avec la même composition correspondant à la formule

$$(C^{12}H^{10}O^{10})^5I.$$

Pour l'obtenir pur, on traite par une solution d'iode, jusqu'à léger excès de ce réactif, une solution d'amidon soluble, formée par l'action de la soude caustique sur la fécule délayée dans 15 à 20 fois son poids d'eau, et rendue franchement acide.

L'iodure d'amidon déposé est lavé à froid avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, filtré et mis à sécher sur des plaques de verre, à la température ambiante.

L'iodure d'amidon se présente alors sous la forme de morceaux durs difficiles à broyer, ayant une couleur violet noir à reflets cuivrés ; l'eau le gonfle et remet chaque particule en liberté, il n'est bleu que tenu en suspension dans ce liquide.

La chaleur le décompose ; à 100° il perd 16 à 18 % de son poids (eau et acide iodhydrique) ; il n'est plus décoloré par le sulfite de

soude, la matière est devenue carbonifère ; à 190° la perte arrive à 46 %, le produit conservant sa forme primitive, sa couleur devient noir pur ; il ne renferme plus que 2 à 3 % d'iode ; cette substance noire, traitée par de l'acide nitrique, donne par une réaction énergique, un mélange d'acides saccharique et oxalique ; bouillie avec de l'acide sulfurique étendu, elle ne donne, que des traces de glucose ; une solution bouillante de soude caustique ne l'altère pas, à peine si elle se colore en jaune.

L'iodure d'amidon chauffé progressivement jusqu'à 150° à la partie supérieure d'un tube scellé incliné, pour que les produits liquides de sa décomposition viennent se condenser dans la partie inférieure refroidie, donne une solution d'acide iodhydrique à peine jaunâtre, avec formation d'une petite quantité d'acide carbonique, sans qu'à aucun moment de l'expérience apparaissent les vapeurs violettes de l'iode.

L'eau à 100° et en tube scellé le décompose après un temps qui varie depuis quelques minutes à plusieurs heures suivant les quantités mises en présence ; une petite quantité se dissocie simplement en iode et amylogène et l'autre portion, qui est presque la totalité, se transforme en glucose et acide iodhydrique, de telle sorte qu'en employant 1 partie d'iodure et 3 parties d'eau, on obtient, après 70 heures de chauffage, un liquide à peine teinté de jaune et fortement acide.

L'iodure d'amidon se trouve décomposé avec régénération de la matière amylacée par toutes sources d'hydrogène naissant, mais il se trouve reconstitué par l'action ménagée à froid des oxydants, même par l'oxygène de l'air seul.

L'iode ne s'en trouve pas éliminé, s'il n'est pas en excès, par ses dissolvants, iodure de potassium, benzine, sulfure de carbone, etc., sauf l'alcool, tandis que ces réactifs l'enlèvent à froid à la combinaison rouge qu'il forme avec la dextrine α.

Maintenu en suspension dans l'eau pendant un an, il se décompose en petite quantité ; une portion devient soluble ; la liqueur renferme alors de la dextrine α, colorant en rouge par l'iode, de l'acide iodhydrique, mais pas de glucose ; la partie insoluble a toujours la même composition.

L'iodure d'amidon tenu en suspension dans l'eau, maintenu vers 40° avec de la diastase, se décolore peu à peu et la liqueur devenue complétement incolore ne renferme pas traces d'amidon ni d'iode libre, mais de l'acide iodhydrique, du glucose, les dex-

trines β et γ et un produit organique iodé, soluble, que nous n'avons pu encore séparer. La diastase salivaire produit le même effet.

On ne peut faire l'analyse de l'iodure d'amidon qu'à l'état humide, puisque par dessiccation il perd de l'iode ; on peut opérer de deux manières :

1° 1 gramme de fécule, de composition parfaitement déterminée, délayé dans 50 centimètres cubes d'eau, est transformé en amylogène, puis en iodure; le précipité filtré est lavé avec de l'eau acidulée jusqu'à élimination des dernières traces d'iode ; introduit dans un ballon, il est décomposé par un volume donné de sulfite de soude ou de protochlorure d'étain titré, on sature l'excès de réactif employé par une solution d'iode ou de permanganate jusqu'à apparition de la teinte bleue, ce qui donne la quantité d'iode combiné, soit $0^{gr},130$ pour 0,825 de fécule anhydre, nombres conduisant à la formule

$$(C^{12}H^{10}O^{10})^{5}I.$$

2° La solubilisation de la fécule étant opérée dans un vase jaugé, on ajoute un excès de liqueur d'iode titrée ; le volume complété, l'iode en excès est dosé après filtration et la différence avec la quantité introduite indique celle combinée. Ce procédé très-rapide peut être employé pour l'analyse des fécules et surtout des pulpes de féculerie.

En calcinant l'iodure d'amidon avec de la soude caustique, après dessiccation préalable et à froid sur de l'acide sulfurique, nous avons obtenu une richesse de 12,42 °/₀ d'iode, au lieu de 13,55, soit une perte de 1,13 °/₀ provoquée par la dessiccation. Le dosage direct de l'iode par les moyens indiqués plus haut nous a conduit aux mêmes résultats.

Nouvelles recherches sur la fermentation ammoniacale de l'urine et la génération spontanée, par **MM. Paul CAZENEUVE et Charles LIVON** (1).

Deux phénomènes se passent dans l'urine des animaux supérieurs abandonnée au contact de l'air :

1° L'urée s'hydrate, se transforme en carbonate d'ammoniaque ;

(1) Voir le Mémoire *in extenso* dans la *Revue mensuelle de médecine et de chirurgie*, octobre 1877.

2° Des vibrioniens apparaissent. Ce sont les deux faits saillants.

Voici les interprétations :

Müller (*Journ. für prakt. Chem.*, LXXXI, p. 467, 1860), Pasteur (*Comptes rendus Académie des sciences*, 4 mai 1860) et Van Tieghem, rapportent le fait de l'hydratation de l'urée à l'action d'une torulacée spéciale. MM. Pasteur et Joubert (*Comptes rendus*, 3 juillet 1876), reconnaissent que cette action de la torulacée est due plus directement à la sécrétion d'un ferment soluble, une sorte de diastase. Cette diastase avait été signalée par M. Musculus.

M. Fremy pense qu'une substance dite *hémi-organisée*, présente d'ailleurs dans toutes les humeurs animales ou végétales, serait la cause immédiate, dans l'urine, de la transformation de l'urée.

M. Béchamp trouve dans toutes les humeurs animales des granulations moléculaires. Il leur prête la vie, leur fait jouer un rôle actif dans toutes les fermentations. Il les appelle des microzymas. Il y aurait dans l'urine des microzymas anormaux qui transformeraient l'urée en carbonate d'ammoniaque.

M. Verneuil pense que les leucocytes pourraient, comme la torulacée de MM. Pasteur et Van Tieghem, modifier l'urée. M. Bouley inculperait peut-être le pus, le sang, le mucus. M. Poggiale hésite d'attribuer exclusivement à la torulacée ce rôle d'hydratation. (*Comptes rendus de l'Académie de médecine*, 1874 et 1876.)

M. Pasteur maintient ses conclusions absolues devant ses contradicteurs.

Au point de vue de la génération des vibrioniens, deux écoles sont en présence : les hétérogénistes, qui croient à la création d'emblée de ces petits êtres au sein de l'urine par le concours de forces physico-chimiques (Drs Bastian, Onimus, etc.) et l'école physiologique, dont M. Pasteur est le plus illustre représentant, qui admet la naissance des vibrioniens par les vibrioniens. L'air est un moyen de transport de ces animalcules et de leurs germes.

Nous apportons de nouvelles expériences au milieu du conflit :

Au lieu de donner nos démonstrations *in vitro*, comme M. Pasteur, nous opérons *in anima vili*. Nous avons fait nos études sur l'urine contenue dans la vessie, dans le réservoir normal lui-même, et cela à l'aide de vivisections pratiquées sur des chiens.

Opération : On prend un chien de forte taille, on jette une ligature sur le prépuce de l'animal afin qu'il garde ses urines ;

5 heures après, on fait une incision abdominale de 20 centimètres le long du fourreau de la verge, et à 1 centimètre de ce fourreau; on entame les muscles abdominaux, on pénètre dans le péritoine; avec l'index, on détermine la hernie de la vessie à travers l'orifice de la plaie; on jette une ligature sur les uretères et sur le canal; on incise au-dessous de la ligature.

1re *Expérience :* La vessie, suspendue par la ligature, est abandonnée à l'air. L'eau transsude lentement à travers la paroi vésicale, mais l'évaporation suit la transsudation. Aussi la surface est-elle bientôt sèche, brillante, comme parcheminée. 10 juillet, l'expérience est faite. 12 juillet, c'est-à-dire 48 heures après l'opération et cette exposition à l'air, nous ponctionnons la vessie avec une canule capillaire et préalablement passée au feu. Nous trouvons : *liquide sans odeur putride, acide, ne présentant au microscope aucune trace d'organismes vivants.* (Température ambiante 27°.)

2e *Expérience :* Une autre vessie est abandonnée à l'air, du 10 au 15 juillet. Toujours à l'examen du liquide intérieur : *aucun phénomène de putridité, de fermentation ammoniacale; aucun organisme vivant.* (Température ambiante 27°.)

3e *Expérience :* Une troisième vessie est abandonnée 12 jours à l'air. Au bout de ce laps de temps, nous ouvrons la vessie avec précaution. Nous trouvons un liquide urinaire concentré, ayant l'aspect de la mélasse, *sans odeur anormale.* Nous trouvons l'*acidité franche;* au microscope, pas d'*organismes vivants.* Sur les parois de la muqueuse, font saillie des *cristaux d'urée* de 1 centimètre de long environ. (Température ambiante a varié de 25° à 28° centigrades.)

Dans ces premières expériences, nous voyons que les cellules épithéliales, les corpuscules muqueux, la matière organisée ou *hémi-organisée*, les soi-disant microzymas ne jouent aucun rôle. Aucun vibrionien n'a apparu.

Nous avons alors modifié la constitution chimique du milieu. Nous avons rendu l'urine alcaline par la soude ou la potasse, soit en administrant des médicaments à nos chiens, soit en leur faisant une lésion nerveuse. L'urine alcaline est des plus favorables à la génération spontanée (Dr Bastian).

4e *Expérience :* Nous administrons du bicarbonate de soude à un chien (4 grammes). 5 heures après, l'urine rendue est reconnue alcaline. Nous jetons une ligature sur le prépuce. 4 heures

après, nous enlevons la vessie suivant notre méthode. Nous la portons à l'étuve chauffée à 50°. Cette température est celle nécessaire pour la génération spontanée des vibrioniens, d'après le Dr Bastian (*Compte rendu de l'Académie des sciences*, 31 juillet 1876). Après 5 heures de chauffe, à 50°, nous abandonnons notre vessie à l'air (température 27°) jusqu'au lendemain. Une ponction pratiquée alors avec les précautions ordinaires nous donne une urine très-claire (urine de diurèse), *alcaline par la soude, sans trace de fermentation ammoniacale. Pas de torulacée, pas de vibrioniens.*

Afin de nous rendre compte du degré d'alcalinité de cette urine, nous avons effectué un dosage alcalimétrique sur celle retenue par le pli préputial, toujours gonflé d'urine par les efforts d'expulsion de l'animal. Nous avons trouvé une richesse correspondant à 2gr,40 de soude par litre.

5e *Expérience :* Nous administrons, le 4 août au matin, 2 grammes d'acétate de potasse à un chien. Le soir, nous lui administrons cette même quantité. Le lendemain, nous renouvelons l'administration d'acétate à la dose de 4 grammes. Le soir, nous enlevons la vessie de l'animal. Elle reste 10 heures au sein de l'atmosphère de notre laboratoire, puis elle est portée à l'étuve (température 50°) pendant 6 heures.

L'alcalinité de l'urine recueillie dans le repli préputial correspondait à 9gr,40 de potasse par litre.

L'urine intra-vésicale, examinée après cette action d'une température de 50°, ne renfermait aucune trace d'organismes vivants. Nous ne constatons aucun dégagement d'ammoniaque.

6e *Expérience :* M. Cl. Bernard a remarqué que les lésions nerveuses, chez les chiens, amènent fréquemment l'alcalinité des urines. Nous faisons une large lésion du plancher du 4e ventricule, chez un chien. Nous jetons, comme toujours, une ligature sur le prépuce de l'animal ; 5 heures après, nous enlevons la vessie. L'urine préputiale, qui nous sert toujours de critérium, nous offre : *alcalinité, présence de l'albumine et du sucre.* Après 7 heures d'étuve (température 50°), nous ne retrouvons *aucune trace d'organismes vivants, aucun caractère ammoniacal.*

7e *Expérience :* Dans cette expérience, nous avons laissé exposée, pendant 6 jours, à la température de 50°, une vessie contenant une urine de lésion nerveuse (alcaline, albumineuse, sucrée). Ouvrant la vessie, nous trouvons un liquide alcalin par

la soude, sans *odeur d'ammoniaque. Des cristaux d'urée se sont formés sur la muqueuse vésicale. Il n'y a aucune trace d'organismes vivants.* Cette vessie était très-volumineuse, elle pesait 238 grammes.

Dans les autres expériences, nos vessies pesaient de 30 à 40 grammes.

Une question se pose : *Le terrain sur lequel nous opérons est-il bien favorable à la fermentation ammoniacale et à la génération des vibrioniens ?* Les expériences suivantes répondent. Tout d'abord, nous avons soumis à l'expérimentation les urines retirées du repli préputial dans toutes nos extractions de vessies. Nous avons vu que ces liquides devenaient ammoniacaux au sein de notre laboratoire où fourmillent les germes, et que les bactéries y apparaissaient souvent au bout de quelques heures d'exposition à l'air. Preuves que le terrain est propice !

8e *Expérience :* Nous reprenons notre vessie de la 6e expérience, qui contient une urine alcaline et albumineuse. Nous faisons une fenêtre à la partie supérieure. 12 heures après, *odeur manifeste de putréfaction.* Les *vibrioniens pullulent.*

Mais l'oxygène ne joue-t-il pas un rôle fondamental dans ces expériences, dira-t-on ?

Les expériences suivantes prouvent l'inutilité d'un excès d'oxygène. La trace d'oxygène dissous dans l'urine suffit.

9e *Expérience :* Le 7 août, nous enlevons la vessie d'un chien et l'exposons à l'air, 24 heures, dans notre laboratoire où beaucoup de liquides animaux sont en putréfaction. Nous plongeons cette vessie dans la paraffine à 45°, afin de recouvrir sa surface d'une enveloppe imperméable aux liquides, et s'opposant à toute évaporation. Le liquide transsude comme à l'ordinaire à travers la paroi vésicale ; mais la couche protectrice de paraffine empêche son évaporation : il s'accumule entre la paroi externe de la vessie et la paraffine. 24 heures après (température 27°), nous enlevons la paraffine. Elle contient un liquide *trouble, putride, alcalin, fourmillant de vibrioniens et d'articles de torulacée.* Le liquide intérieur de la vessie est acide, sans trace d'organismes vivants.

M. Pasteur expliquera les faits rapportés dans nos expériences par le rôle des germes de l'air. Notre 10e expérience confirme ses vues.

10e *Expérience :* Une vessie laissée à l'air, 24 heures, dans l'atmosphère de notre laboratoire, comme dans la 9e expérience,

est plongée une minute dans la paraffine à 110°. Retirée de ce bain, elle est plongée dans la paraffine à 45°, dépouillée elle-même de germes, par l'action préalable de la chaleur. 3 jours après, nous l'enlevons du sein de cette paraffine. Le liquide, transsudé comme toujours à travers la paroi vésicale, est *clair, sans odeur anormale, acide, privé de tout organisme vivant.* Cette même vessie, laissée à l'air 5 heures, dans notre laboratoire, est replongée dans la paraffine à 45°. 24 heures après, *putréfaction, fermentation ammoniacale, présence de la torulacée et des vibrions* dans l'urine transsudée.

Toutes nos expériences corroborent d'une façon éclatante les idées de M. Pasteur. Nous les poursuivons. Notre but sera de modifier la constitution de l'urine par des désordres pathologiques et de voir si nous ne pouvons déterminer la fermentation ammoniacale de l'urine par des causes indépendantes de l'action de la fameuse torulacée.

Nous recommandons de puiser de plus amples renseignements sur nos expériences dans le mémoire *in extenso.*

Ce travail a été fait au laboratoire de physiologie de M. le Dr Charles Livon (École de médecine de Marseille).

Formation de l'allylène aux dépens des anhydrides bromocitraconique et bromocitrapyrotartrique; par M. EDME BOURGOIN.

Lorsque l'on dissout l'anhydride bromocitrapyrotartrique dans l'eau et que l'on sature la solution par l'ammoniaque, le nitrate d'argent donne lieu à un précipité qui disparaît par l'agitation, mais qui devient stable et très-abondant sous l'influence d'un excès de réactif. Ce sel, délayé dans l'eau, s'altère facilement, noircit à l'ébullition.

J'ai étudié de près cette altération, en opérant en vase clos pendant quelques heures, à la température de 130°. A l'ouverture des tubes, il se dégage une grande quantité de gaz. Ce gaz, privé de l'acide carbonique qu'il contient, brûle avec une flamme blanche très-éclairante; son odeur est forte, désagréable, comme alliacée. Il est entièrement absorbable par le brome. Traité par le protochlorure de cuivre ammoniacal, il donne un précipité jaune caractéristique. C'est donc de l'allylène.

Voici maintenant l'analyse du mélange gazeux :

Gaz.....	191	$C^2O^4=181,5.$
Après l'action de la potasse.....	9,5	
- - du protochl. ammon..	1,5	$C^6H^4 = 8.$

D'où l'on réduit :

Acide carbonique.....	95,8.
Allylène.....	4,2.

L'anhydride bromocitraconique de M. Kekulé, traité de la même manière, fournit également de l'allylène.

On remarquera que le bromocitrapyrotartrate acide d'argent renferme précisément les éléments de l'acide carbonique, de l'allylène et du bromure d'argent :

$$C^{10}H^4AgBrO^8=AgBr+2C^2O^4+C^6H^4.$$

J'ai repris l'expérience avec ce sel acide. Lorsque l'on chauffe pendant une quinzaine d'heures, à 110°, sa solution aqueuse parfaitement limpide, il ne se produit qu'une petite quantité de gaz, qui est un mélange d'acide carbonique et d'allylène. Au fond de chaque tube, on trouve un dépôt de bromure d'argent, surmonté d'un liquide incolore contenant un nouvel acide organique qui sera l'objet d'une autre communication.

Réaction de l'acide chlorhydrique sur deux butylènes isomériques et sur les oléfines en général ; par M. J.-A. LE BEL (1).

En faisant réagir à froid une solution saturée d'acide chlorhydrique sur un mélange de triméthyléthylène et de propyléthylène, j'avais réussi à n'attaquer que le premier de ces deux

(1) Toutes les oléfines peuvent être dérivées de l'éthylène par la substitution de radicaux alcooliques C^nH^{2n-1} à un ou plusieurs atomes d'hydrogène; on peut, en conséquence, les représenter par les formules générales C^2H^3R, C^2H^2RR', $C^2HRR''R''$ et $C^2RR'R''R'''$, dans lesquelles R, R', R'', R''' désignent des radicaux alcooliques. Ces formules permettent de dénommer, d'une manière claire, les nombreux isomères des oléfines supérieures; j'ai employé cette nomenclature dans le courant de la présente note. Mais une difficulté se présente. Les hydrocarbures C^2H^2RR' existent sous deux modifications isomériques

$$CHR=CHR' \text{ et } CH^2=CRR'$$

qui doivent porter le même nom générique; pour les distinguer, je proposerai d'ajouter au nom du premier hydrocarbure le terme *normal*, et à celui du second la préfixe *iso*.

carbures dont je séparais ensuite le chlorhydrate par fractionnement. Cette réaction, qui permettait de préparer le propyléthylène avec les carbures pyrogénés de pétrole ou de boghead, a été appliquée ensuite par M. Schorlemmer aux amylènes provenant du dérivé chloré de l'hydrure d'amyle des pétroles d'Amérique. J'ai indiqué depuis que l'amylène fait avec l'iodure d'amyle actif, dont la formule est $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C{=}CH^2$, que j'appellerai iso-éthylméthyléthylène, se combine également à froid avec l'acide chlorhydrique ; d'un autre côté, M. Wichnegradski a observé que l'isopropyléthylène, de même que le propyléthylène, ne se combine pas dans ces conditions. Enfin, j'ai trouvé, en collaboration avec M. Wassermann, que l'acide chlorhydrique à froid n'attaque pas l'hexylène de la mannite, qui est le butyléthylène, tandis que j'avais reconnu qu'un autre hexylène, d'origine pyrogénée, se combine : cette réaction permet donc de séparer les unes des autres un certain nombre d'oléfines isomériques; je me suis proposé de l'appliquer aux butylènes.

Je me suis procuré le méthylallyle de M. Wurtz, ou éthyléthylène, en distillant dans un appareil à reflux puissant les parties les plus volatiles des huiles pyrogénées de l'usine de Pechelbronn. L'opération étant dirigée de façon à condenser la plus grande partie de l'amylène, le gaz butylène était reçu dans le brome, et ce bromure brut fut débarrassé par fractionnement du bromure d'amylène, ce qui est facilité par la décomposition que subit ce dernier en acide bromhydrique et en amylène bromé qui passe dans les portions les plus volatiles.

Je n'ai pas eu de bromure de propylène dans cette opération. La fraction principale, 164-166°, renfermait la quantité de brome correspondant à la formule $C^4H^8Br^2$: c'est donc du bromure d'éthyle-éthylène qui bout à 165°; les fractions inférieures avaient également la composition du bromure de butylène. L'éthyléthylène a été régénéré de son bromure par le sodium ; M. Wurtz a démontré que cette réaction s'accomplit sans transformation isomérique. On a condensé ce gaz et on l'a fait réagir, en vase clos, à la température ordinaire sur l'acide chlorhydrique : une faible proportion s'est combinée, le reste a été transformé en un bromure qui passait entre les mêmes limites de température; l'éthyléthylène se comporte donc comme le propyléthylène, c'est-à-dire qu'il ne s'unit pas à l'hydracide froid.

La même réaction a été appliquée au butylène de Boutlerow ou iso-diméthyléthylène, qu'il avait préparé par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure butylique de fermentation. Ce gaz a été dirigé dans un appareil de Woolf rempli d'acide chlorhydrique saturé ; il a formé immédiatement du chlorure butylique tertiaire.

La connaissance de ce fait m'a permis de retirer le butylène de Boutlerow des portions inférieures, 145-153° et 153-164°, obtenues par le traitement des huiles pyrogénées dont il a été question plus haut. En effet, le butylène régénéré de ces bromures se combine partiellement avec l'acide chlorhydrique en donnant du chlorure de butyle tertiaire. La partie non attaquée reçue dans le brome a fourni des bromures passant de 155-170° et paraissant renfermer, outre le bromure d'éthyléthylène, du bromure de diméthyléthylène normal CH^3-CHBr-CHBr-CH^3, lequel bout à 156° ; néanmoins la quantité trop exiguë de matière ne me permet d'affirmer que sous toute réserve la présence de ce carbure dans le butylène pyrogéné.

On voit, en résumé, que les carbures éthyléniques dont la structure peut être représentée par les formules CH^2=CRR' et CHR=CR'R'' se combinent avec l'acide chlorhydrique froid ; par contre, les hydrocarbures CH^2=CHR, et probablement ceux qui ont pour formule CHR=CHR' ne sont pas attaqués. Cette loi a besoin d'être vérifiée sur d'autres exemples, mais elle résume les faits connus qui sont déjà nombreux. Ce travail a été fait au laboratoire de M. Wurtz.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur une méthode de détermination de la densité de vapeur de substances peu volatiles; par **M. V. MEYER** (1).

L'auteur a imaginé une méthode qui permet de déterminer, au point d'ébullition du soufre, la densité de vapeur de substances

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 1216.

peu volatiles, tout en n'employant qu'une très-faible quantité de matière; comme dans la méthode Hofmann, cette quantité n'atteint presque jamais 1 décigramme.

Le principe de la méthode est le suivant : réduire en vapeur une quantité donnée de matière dans un espace entièrement rempli d'un liquide inactif et non volatil et déduire de la quantité de métal qui s'écoule, le volume occupé par la vapeur. L'auteur a choisi, comme liquide, l'alliage de Wood (15 parties Bi; 8 parties Pb; 4 parties Sn, et 3 parties Cd), qui fond au-dessous de 70° et qui, par conséquent, se laisse manier assez facilement.

L'appareil se compose d'une boule en verre, d'une capacité d'environ 25 centimètres cubes, portant aux extrémités d'un grand diamètre, d'un côté une pointe capillaire très-courte, et de l'autre côté un tube large de 6 à 7 millimètres; à une petite distance de la boule, ce tube est recourbé de 180°, de façon à ramener sa direction au parallélisme avec le grand diamètre dont il a été question. L'extrémité de ce tube, nettement coupée, se trouve à peu près à la hauteur de la pointe capillaire, ce qui donne une longueur d'environ 67 millimètres à la branche recourbée.

La matière est pesée dans de très-petits tubes, légèrement courbes, que l'on ferme avec un bouchon rodé, si la substance est liquide à la température ordinaire.

La matière introduite, on remplit l'appareil d'alliage de Wood porté à 100° environ, qu'on verse par le tube ouvert; l'air s'échappe par la pointe capillaire; dès que les dernières bulles d'air sont expulsées, on scelle cette pointe, on porte l'appareil dans la vapeur d'eau, et on le pèse, au décigramme près, lorsqu'il a pris la température de 100°. Cette pesée doit se faire pendant que l'appareil est encore suffisamment chaud, pour que le métal ne puisse se solidifier.

Ensuite on chauffe l'appareil dans la vapeur de soufre; à cet effet, l'auteur emploie un creuset en fonte, d'une capacité d'environ 400 centimètres cubes, fermé par un lourd couvercle en fer, percé d'un trou, qu'on applique simplement sur le creuset.

L'appareil, fixé à un support approprié, se trouve suspendu à peu près vers le milieu de la hauteur du creuset. Les vapeurs de soufre ne sont pas condensées; elles s'échappent entre le creuset et le couvercle et brûlent au contact de l'air; à partir de ce moment, on continue à chauffer pendant 4 minutes environ, puis on

retire l'appareil et l'on marque immédiatement le niveau du mercure dans la boule ; l'auteur fait cette marque avec une baguette portant à son bout une goutte de cire à cacheter, qui produit sur le verre une tache persistante.

Il ne reste plus qu'à nettoyer l'appareil et à le peser de nouveau, au décigramme près. On note en même temps la hauteur barométrique qu'on augmente de la petite colonne métallique, comprise entre le niveau du métal dans la boule (tache produite par la cire) et l'extrémité de la branche ouverte, bien entendu après avoir multiplié cette distance par le rapport de la densité de l'alliage de Wood à 444°, à celle du mercure, soit environ par $^2/_3$.

Connaissant en plus le poids de l'appareil vide, la densité de l'alliage de Wood à 100° et son coefficient de dilatation apparent (dans le verre) entre 100 et 444°, on possède toutes les données pour pouvoir calculer la densité de vapeur. Nous ne pouvons reproduire ici les formules qui, du reste, sont très-faciles à déduire; de même pour tous les détails de l'exécution, nous devons renvoyer au mémoire original. Nous ajouterons seulement que le métal qui s'écoule de la boule n'est pas attaqué par le soufre bouillant, et qu'on peut la retrouver aisément en renversant le creuset dès que le soufre est devenu pâteux ; avant de l'employer à une nouvelle opération, on le fait bouillir avec de l'alcool.

En terminant, l'auteur donne les résultats très-satisfaisants obtenus dans une série d'expériences :

Diphényle. — Densité trouvée = 5,33; calcul 5,32.
Anthracène. — Densité trouvée = 6,24; calcul 6,15.
Méthylanthracène. — Densité trouvée = 6,56 ; calcul 6,63.
Triphénylamine. — Densité trouvée = 8,49 ; calcul 8,47.
Anthraquinone. — Densité trouvée = 7,22 ; calcul 7,19.
Paradibromobenzine. — Densité trouvée = 8,14 ; calcul 8,15.
Diphénylbenzine. — Densité trouvée = 8,00; calcul 7,95.

Sur la détermination des densités des vapeurs; par M. J.-W. BRÜHL (1).

L'appareil de Hofmann, sous sa forme ordinaire, cesse pratiquement d'être applicable dès que le point d'ébullition de la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 1368.

substance dépasse considérablement 200° ; la plupart des liquides que l'on peut employer pour chauffer au-dessus de 200° possèdent une chaleur latente de vaporisation très-faible et il est à peu près impossible d'obtenir une température uniforme dans toute la hauteur du manchon. L'auteur propose, dans ces cas, de diminuer la pression, en augmentant la chambre barométrique de l'appareil et en diminuant le poids de la substance employée. A cet effet, il emploie un tube long de $1^{mm},5$, d'un diamètre intérieur de 18 millimètres, et d'une épaisseur de parois de $1^{mm},5$.

Ce tube n'est ni calibré ni gradué; à une distance d'environ 820 millimètres de l'extrémité ouverte, il porte un trait et l'on a déterminé une fois pour toutes, au moyen du mercure, la capacité de la partie supérieure du tube jusqu'à ce trait ; on a déterminé en outre, le volume du tube correspondant à 1 millimètre de hauteur, à partir du trait vers l'extrémité ouverte, sur une longueur d'environ 60 millimètres.

Le tube ainsi préparé est rempli de mercure, renversé sur la cuve et entouré de son manchon, puis chauffé dans la vapeur d'eau ou d'aniline. Lorsque la hauteur du mercure est devenue stationnaire, on la détermine au moyen du cathétomètre (h). Ensuite on laisse un peu refroidir l'appareil, on introduit la matière, comme à l'ordinaire, on chauffe de nouveau et on fait une seconde détermination de la hauteur mercurielle (h'). On détermine de plus la distance du ménisque au trait tracé sur le tube et l'on peut ainsi calculer le volume occupé par la vapeur.

Si, pendant la durée de l'expérience, la pression, la température de l'air et celle de la vapeur n'ont pas varié, la différence des hauteurs mercurielles, h-h' réduite à 0°, soit

$$\frac{h-h'}{1+0,000181\ t}$$

représente la tension exercée par la vapeur et l'on possède toutes les données pour le calcul de la densité. Lorsque des variations de la hauteur barométrique ou de la température sont survenues pendant le cours de l'expérience, la formule qui permet de réduire à 0°, la colonne mercurielle h-h' devient plus compliquée.

Le poids de la matière doit être très-faible; dans les expériences de l'auteur, il a varié de 17 à 21 milligrammes, et les tensions de vapeurs réduites à 0° ont varié de 9 à 20 millimètres.

On fera bien de déterminer, dans une expérience préalable, la tension de vapeur de la substance (f) au point d'ébullition de l'eau ou de l'aniline et de calculer le poids qui peut être volatilisé suivant la formule

$$p = \frac{v\ f}{760\,(1+0{,}00366t)} \cdot 0{,}0000896\,\frac{M}{2}$$

dans laquelle v représente le volume qu'occupera la vapeur et M la densité de vapeur présumée. Pour être certain que toute la substance se réduira en vapeur, on diminuera ce poids p de quelques milligrammes.

Les résultats que l'auteur a obtenus d'après cette méthode sont satisfaisants.

Sur un problème de dissociation ; par M. A. HORSTMANN (1).

La tension de dissociation d'un corps *solide* dont les composants sont *tous gazeux* (sel ammoniac, carbonate d'ammonium) est-elle influencée par la présence d'un de ces composants?

La théorie de la dissociation que l'auteur a développée répond à cette question de la manière suivante :

1° La tension de dissociation est, dans ce cas, toujours plus faible que dans le vide;

2° La tension de dissociation est diminuée d'autant plus que la tension du composant qui se trouve en excès est plus grande; cette diminution suit des lois mathématiques ;

3° A pression égale, les différents composants produisent la même diminution de tension, dans le cas où la combinaison renferme le même nombre de molécules des composants (sel ammoniac) ;

4° Si, au contraire, la combinaison contient les molécules de l'un des composants en plus grand nombre (carbonate d'ammonium), la tension de dissociation est diminuée plus fortement par l'excès du composant qui prédomine dans la combinaison que par l'excès de l'autre composant;

5° La diminution de la tension de dissociation, sous l'influence de l'excès de l'un des composants, est la même à toutes les températures, à la condition que le rapport entre la tension de dissociation et la tension du composant en excès reste le même.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1625.

L'auteur a cherché à vérifier par l'expérience ses conclusions théoriques et il a choisi le carbonate d'ammonium ; il a opéré à des températures comprises entre 17 et 22°, pour lesquelles les tensions de dissociation sont de 50 à 70 millimètres. Ce sel a été mis en présence d'un excès de gaz carbonique ou d'ammoniaque ou de gaz indifférents. Ces derniers n'ont exercé aucune influence sensible sur la tension de dissociation ; le gaz carbonique, au contraire, ainsi que l'ammoniaque la diminuent considérablement.

Lorsque la pression du gaz carbonique s'élève au double de la tension de dissociation du sel dans le vide, cette dernière est abaissée à 40 %, et si le gaz carbonique possède une pression 6 fois plus forte que la tension de dissociation, celle-ci tombe à 20 % de sa valeur primitive.

Le gaz ammoniac agit plus énergiquement : la tension de dissociation est abaissée déjà à 40 % avant que la pression de l'excès d'ammoniaque s'élève aux 3/4 de la tension de dissociation du sel dans le vide ; lorsque cette pression est 2 fois ou même 6 fois plus forte que la tension de dissociation, cette dernière tombe à 10 % ou même à 2 ou 3 % de sa valeur primitive.

Ces chiffres sont une vérification suffisante des principaux points énoncés plus haut.

Sur l'échauffement des solutions salines par la vapeur d'eau et sur la température des vapeurs qui se dégagent des solutions salines ; par **M. Fr.-C.-G. MUELLER** (1).

Lorsqu'on dirige de la vapeur d'eau de 100° dans des solutions salines, portées elles-mêmes à 100°, on voit la vapeur se condenser, en même temps que la température s'élève et se rapproche du point d'ébullition de la solution saline. C'est ainsi que des solutions saturées de sulfate de sodium, de chlorure de potassium et de nitrate de potassium peuvent être chauffées par la vapeur d'eau de 100° à 104°, 109° et 112°,5, les points d'ébullition de ces solutions étant de 104°,5, 110° et 114°,5. Des solutions de chlorure de calcium de différentes concentrations, bouillant à 104°, 122°,5, 127° et 150°,5, sont portées à 103°, 121°,5, 125° e 147°,5 lorsqu'on y dirige un courant de vapeur d'eau à 100°. Ces phénomènes curieux peuvent être reproduits sous une autre

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1629 et t. X, p. 7.

forme ; un thermomètre dont la boule a été trempée dans une solution saline, étant porté dans de la vapeur d'eau à 100°, accuse une température supérieure ; au bout de quelque temps, les gouttelettes d'eau condensées sur la tige du thermomètre ont entraîné le sel et l'instrument tombe à 100°.

Le fait, observé par tout le monde, que la boule des thermomètres condense de l'eau pendant toute la durée de la distillation, pourrait faire supposer que le verre exerce une certaine attraction sur la vapeur d'eau, et, rapprochant ce phénomène de la condensation de la vapeur d'eau par les solutions salines, on pourrait croire que la chaleur dégagée par la condensation de l'eau sur le thermomètre doit porter cet instrument au delà de la température de la vapeur environnante et que, par conséquent, nous ne connaissons pas le véritable point d'ébullition de l'eau. Telle a été, du moins, la conclusion de la première note de l'auteur.

Si les choses se passaient réellement ainsi, le même thermomètre, suivant que sa boule serait libre, ou argentée, ou entourée de cire à cacheter, de paraffine, etc., devrait accuser des températures différentes lorsqu'on le plonge dans la vapeur d'eau, mais dans tous ces cas l'autenr a trouvé exactement le même point d'ébullition. Il a alors cherché l'origine des gouttelettes d'eau qui se trouvent sur la boule du thermomètre et a constaté qu'elles viennent exclusivement de la tige qui se refroidit par conductibilité ; lorsqu'on chauffe un thermomètre au-dessus de 100°, qu'on entoure la tige de papier buvard et qu'on l'introduit dans la vapeur d'eau, on ne voit pas se condenser la moindre goutte d'eau sur la boule et pourtant le thermomètre marque 100°, le véritable point d'ébullition de l'eau.

La question de la température des vapeurs aqueuses dégagées par les solutions salines n'est pas encore résolue ; on admet généralement que ces vapeurs possèdent la température de la solution. D'après les faits précédents, l'auteur croit, au contraire, que la vapeur n'est qu'à 100° et il apporte les arguments suivants. L'ébullition d'une solution saline commence au-dessous du maximum de température qu'elle peut atteindre ; ainsi une solution de chlorure de calcium bouillant à 126° est en pleine ébullition vers 110° et la température ne s'élève à 126° qu'au bout d'une demi-minute environ. En second lieu, les solutions salines offrent une température plus élevée si elles bouillent lentement que si elles

sont en vive ébullition; la solution ci-dessus mentionnée bout à 126° lorsque l'ébullition est vive, et à 127°,5 lorsque l'ébullition est lente. De plus, si l'on éteint le feu sous une solution saline en pleine ébullition, on voit monter le thermomètre de 1° à 1°,5 à mesure que l'ébullition se ralentit. De ces faits, l'auteur tire la conclusion que la vapeur d'eau formée au sein d'une solution saline ne possède qu'une température de 100°; cette vapeur serait condensée de nouveau en partie par la solution dont elle élèverait la température; un courant de vapeur très-fort agirait en refroidissant légèrement la solution.

Sur une électrolyse avec dégagement d'hydrogène aux deux pôles; par M. E. ELSABSSER (1).

Un ruban de magnésium, plongé dans de l'acide sulfurique très-étendu, ne donne lieu qu'à un très-faible dégagement d'hydrogène; mais, lorsqu'on le met en communication avec un fil de platine qui plonge lui-même dans le liquide, le dégagement devient beaucoup plus fort et il se dégage aussi de l'hydrogène sur le fil de platine; en même temps le magnésium se recouvre d'une mince couche noire qui disparaît dès qu'on interrompt la communication entre le magnésium et le platine. Au lieu de réunir ces deux métaux directement, on peut le faire par l'intermédiaire d'une pile, en mettant le magnésium en communication avec le pôle positif; le phénomène reste le même, il se dégage de l'hydrogène pur aux deux pôles, 1 volume au pôle positif, 2 volumes au pôle négatif.

L'acide sulfurique étendu peut être remplacé par une solution étendue de sulfate de magnésium ou une solution saturée de sulfate de potassium; dans ces cas, il se sépare de la magnésie aux deux pôles, mais cette quantité est beaucoup inférieure à la perte de poids du ruban de magnésium, de sorte qu'une partie de la magnésie formée reste en dissolution sous forme de sel basique ou de sel double.

Si l'on emploie une solution saturée de sulfate de magnésium, la lame métallique se dissout assez rapidement sans le concours du courant, en mettant de l'hydrogène en liberté; le courant ac-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1818.

célère le phénomène et il se dégage aux deux pôles des volumes à peu près égaux d'hydrogène.

Cette note de M. Elsaesser a donné lieu à une réclamation de priorité de la part de M. W. Beetz (1), qui, en 1866, avait publié des expériences analogues (*Poggend. Ann.*, t. CXXVII, p. 45); ce savant ajoute que le rapport simple des volumes d'hydrogène trouvés par M. Elsaesser n'est que fortuit, ce rapport changeant avec la concentration des solutions employées.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'acide cyanhydrique sur l'acide pyruvique: par M. C. BOETTINGER (2).

Lorsqu'on abandonne à lui-même, pendant quelques jours, un mélange d'acide pyruvique, d'acide cyanhydrique très-concentré et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il semble se former un produit d'addition; du moins, au moyen de l'éther, on peut extraire du mélange un produit qui ne précipite pas le nitrate d'argent et qui dégage de l'ammoniaque avec les alcalis. Les produits formés dans cette dernière réaction sont complexes et n'ont pas été étudiés en détail. Si, au lieu de saponifier le cyanure par les alcalis, on le chauffe au bain-marie avec une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, il forme du sel ammoniac, mais la réaction est assez lente et au bout de deux jours une partie du cyanure reste non décomposé. Pendant toute la durée de la réaction, il se dégage du gaz carbonique et le résidu contient à la fin de l'acide lactique ordinaire.

Il est probable que le premier produit de cette réaction est l'acide isomalique

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C(OH)\ CO^2H \\ \quad\ \ \vert \\ \quad\ CO^2H \end{array}$$

mais cet acide est peu stable, et se dédouble aisément en gaz carbonique et acide lactique de fermentation. (*Voy.* t. XXVIII, p. 115.)

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 118.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1621.

Dans une opération, l'auteur a isolé un sel triple de chlorure, de formiate et de lactate de calcium, cristallisé en belles aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool et qui renferment

$$(C^3H^5O^3)^2Ca+(CHO^2)^2Ca+2CaCl^2+20H^2O.$$

En terminant, l'auteur mentionne deux acides cristallisés qu'il a obtenus en variant les conditions de la réaction de l'acide cyanhydrique sur l'acide pyruvique, ou le mode de traitement du produit brut ; il annonce des recherches ultérieures sur ces acides.

Sur les acides pyrocitriques ; par M. C. BOETTINGER (1).

On sait, depuis les recherches de M. Kekulé, que les acides itaconique, citraconique et mésaconique sont convertis par l'amalgame de sodium en un seul et même acide pyrotartrique, l'acide pyrotartrique ordinaire. Récemment, M. Markownikoff a confirmé ce fait. L'auteur a étudié l'action de la poudre de zinc sur les mêmes acides. La réaction a lieu à froid et sans le concours d'un acide minéral ; il est cependant avantageux d'ajouter une petite quantité d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, les acides pyrocitriques sont transformés en acide pyrotartrique ordinaire, mais avec une inégale facilité, l'acide citraconique paraissant s'hydrogéner plus rapidement que ses isomères.

L'acide pyrotartrique ainsi obtenu fondait à 112°,5 et offrait toutes les réactions de l'acide ordinaire; à cette occasion il ajoute que le pyrotartrate de plomb est beaucoup plus soluble qu'on ne semble l'avoir cru jusqu'ici. L'acide pyrotartrique ne précipite l'acétate neutre ou basique de plomb que lorsqu'il est en solution très-concentrée et le précipité se dissout aisément dans l'eau ou dans un excès de réactif. En solution modérément concentrée, le sel de plomb ne donne pas de précipité, même si l'acide a été neutralisé pour la majeure partie par l'ammoniaque ; l'acétate de plomb ne précipite pas non plus la solution du pyrotartrate de calcium.

L'auteur ajoute que l'acide volatil avec la vapeur d'eau, qu'il a rencontré parmi les produits de la préparation de l'acide pyrotartrique, est l'acide citraconique. D'après cela, l'acide mésaconique, que l'auteur a obtenu en traitant l'acide pyruvique par l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1821.

célère le phénomène et il se dégage aux deux pôles des volumes à peu près égaux d'hydrogène.

Cette note de M. Elsaesser a donné lieu à une réclamation de priorité de la part de M. W. Beetz (1), qui, en 1866, avait publié des expériences analogues (*Poggend. Ann.*, t. CXXVII, p. 45); ce savant ajoute que le rapport simple des volumes d'hydrogène trouvés par M. Elsaesser n'est que fortuit, ce rapport changeant avec la concentration des solutions employées.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'acide cyanhydrique sur l'acide pyruvique; par M. C. BOETTINGER (2).

Lorsqu'on abandonne à lui-même, pendant quelques jours, un mélange d'acide pyruvique, d'acide cyanhydrique très-concentré et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il semble se former un produit d'addition; du moins, au moyen de l'éther, on peut extraire du mélange un produit qui ne précipite pas le nitrate d'argent et qui dégage de l'ammoniaque avec les alcalis. Les produits formés dans cette dernière réaction sont complexes et n'ont pas été étudiés en détail. Si, au lieu de saponifier le cyanure par les alcalis, on le chauffe au bain-marie avec une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, il forme du sel ammoniac, mais la réaction est assez lente et au bout de deux jours une partie du cyanure reste non décomposé. Pendant toute la durée de la réaction, il se dégage du gaz carbonique et le résidu contient à la fin de l'acide lactique ordinaire.

Il est probable que le premier produit de cette réaction est l'acide isomalique

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C(OH)\ CO^2H \\ \quad\ \ \vert \\ \quad\ \ CO^2H \end{array}$$

mais cet acide est peu stable, et se dédouble aisément en gaz carbonique et acide lactique de fermentation. (*Voy.* t. XXVIII, p. 115.)

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 118.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1621.

Dans une opération, l'auteur a isolé un sel triple de chlorure, de formiate et de lactate de calcium, cristallisé en belles aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool et qui renferment

$$(C^3H^5O^3)^2Ca+(CHO^2)^2Ca+2CaCl^2+20H^2O.$$

En terminant, l'auteur mentionne deux acides cristallisés qu'il a obtenus en variant les conditions de la réaction de l'acide cyanhydrique sur l'acide pyruvique, ou le mode de traitement du produit brut ; il annonce des recherches ultérieures sur ces acides.

Sur les acides pyrocitriques ; par M. C. BOETTINGER (1).

On sait, depuis les recherches de M. Kekulé, que les acides itaconique, citraconique et mésaconique sont convertis par l'amalgame de sodium en un seul et même acide pyrotartrique, l'acide pyrotartrique ordinaire. Récemment, M. Markownikoff a confirmé ce fait. L'auteur a étudié l'action de la poudre de zinc sur les mêmes acides. La réaction a lieu à froid et sans le concours d'un acide minéral ; il est cependant avantageux d'ajouter une petite quantité d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, les acides pyrocitriques sont transformés en acide pyrotartrique ordinaire, mais avec une inégale facilité, l'acide citraconique paraissant s'hydrogéner plus rapidement que ses isomères.

L'acide pyrotartrique ainsi obtenu fondait à 112°,5 et offrait toutes les réactions de l'acide ordinaire; à cette occasion il ajoute que le pyrotartrate de plomb est beaucoup plus soluble qu'on ne semble l'avoir cru jusqu'ici. L'acide pyrotartrique ne précipite l'acétate neutre ou basique de plomb que lorsqu'il est en solution très-concentrée et le précipité se dissout aisément dans l'eau ou dans un excès de réactif. En solution modérément concentrée, le sel de plomb ne donne pas de précipité, même si l'acide a été neutralisé pour la majeure partie par l'ammoniaque ; l'acétate de plomb ne précipite pas non plus la solution du pyrotartrate de calcium.

L'auteur ajoute que l'acide volatil avec la vapeur d'eau, qu'il a rencontré parmi les produits de la préparation de l'acide pyrotartrique, est l'acide citraconique. D'après cela, l'acide mésaconique, que l'auteur a obtenu en traitant l'acide pyruvique par l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1821.

chlorhydrique concentré, résulte très-probablement d'une transformation moléculaire de l'acide citraconique formé en premier lieu.

Sur le pouvoir rotatoire de la glucose; par **M. B. TOLLENS** (1).

Dans un premier travail (*Voy.* t. XXVI, p. 233), l'auteur avait déterminé le pouvoir rotatoire de la glucose, en employant des solutions relativement faibles, contenant de 3 à 10 % de ce sucre. Depuis, il a étendu ses expériences à des solutions beaucoup plus concentrées et il a trouvé que le pouvoir rotatoire de la glucose augmente très-sensiblement avec la concentration, comme c'est du reste le cas pour un grand nombre de substances actives.

L'auteur a apporté les plus grands soins dans la purification de la glucose, dans la préparation des solutions et dans la détermination des déviations; nous ne pouvons le suivre dans la description de tous ces détails et nous devons nous contenter de donner la formule qui résume les résultats obtenus :

$$[\alpha]_D = 47^\circ,92541 + 0,015534\,P + 0,0003883\,P^2$$

P indique le poids de glucose contenue dans 100 grammes de la solution aqueuse; pour obtenir le pouvoir rotatoire de la glucose anhydre, il faut multiplier par 1,1 le chiffre calculé d'après cette formule.

Si l'on veut exprimer la variation du pouvoir rotatoire en fonction de la quantité de dissolvant q contenue dans 100 grammes de la solution, on remplace dans la formule P par $100-q$ et l'on trouve

$$[\alpha]_D = 53^\circ,36181 - 0,093191\,q + 0,0003883\,q^2.$$

La solution la plus concentrée sur laquelle l'auteur ait opéré, contenait 90 % de glucose hydratée; le pouvoir rotatoire de la glucose en absence de tout dissolvant, calculé d'après ces formules, $[\alpha]_D = 53^\circ,36$, offre donc une certaine valeur, l'extrapolation n'étant que de 10 %.

(1) *Deustche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1531.

Sur le dérivé sulfurique de l'acide parachlorobenzoïque ;
par **MM. Th. COELLEN et C. BOETTINGER** (1).

Les auteurs ont continué l'étude de l'acide sulfoparachlorobenzoïque obtenu par M. Coellen (t. XXVII, p. 129). Le sel de *sodium acide* cristallise en fines aiguilles réunies en faisceaux, très-solubles dans l'eau; il renferme $C^7H^4ClSO^5.Na+2H^2O$. Le sel de *magnésium* est en aiguilles groupées en rameaux; il contient $6H^2O$, qui se dégagent complètement à 150°. Le sel de *zinc* forme de longues aiguilles, très-solubles, renfermant $4H^2O$. Le sel d'*argent neutre* cristallise en lamelles pointues, brillantes, assez solubles dans l'eau chaude, peu solubles à froid; il contient une molécule d'eau.

Les auteurs ont cherché à établir la constitution de cet acide, en le fondant avec la potasse seule ou en présence de l'oxyde d'argent, mais ils n'ont pu isoler aucun produit défini. De même, les essais tentés pour éliminer l'atome de chlore par l'amalgame de sodium n'ont pas donné de résultat favorable; le chlore est bien enlevé, mais le groupe SO^3H subit simultanément une réduction et il se forme des corps sulfurés dont l'oxydation ultérieure a été tentée sans succès. Fondu avec le formiate de sodium, le sulfoparachlorobenzoate de potassium ne fournit pas d'acide tricarboné de la benzine, mais bien un mélange des acides benzoïque, isophtalique et téréphtalique.

Les auteurs ont cherché à préparer le dichlorure de l'acide sulfoparachlorobenzoïque $C^6H^3Cl<^{SO^2.Cl}_{CO.Cl}$ en traitant le sel de potassium ou celui de sodium par le perchlorure de phosphore, mais ils n'ont pu obtenir qu'une substance de la formule d'un monochlorure qui, d'après ses propriétés, semble constituer un mélange des chlorures

$$C^6H^3Cl<^{SO^2Cl}_{COOH.} \quad \text{et} \quad C^6H^3Cl<^{SO^2OH}_{CO.Cl}.$$

Le produit cristallise dans l'éther en longues aiguilles qui présentent un aspect assez homogène, mais qui ne fondent pas à une température fixe : elles commencent à se ramollir vers 125° et ne fondent complétement qu'à 150°. Ce chorure a été transformé

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1247.

par l'alcool en éther $C^7H^4ClSO^3.C^2H^5$; par l'ammoniaque, en amide $C^7H^3ClSO^4(AzH^2)(AzH^4)$, mais les produits obtenus, bien que paraissant être homogènes, présentent à la fusion les mêmes particularités que le chlorure.

Sur l'acide sulfo-parabromobenzoïque; par **M. C. BOETTINGER** (1).

Le sulfoparabromobenzoate de potassium, traité par le perchlorure de phosphore, ne fournit pas de dichlorure, mais on obtient, suivant les conditions, deux monochlorures isomériques en proportions variables. Lorsque la réaction a lieu à froid, il se forme la modification α, fusible à 176°, qui est mélangée d'une modification β, fusible à 108°, si l'on a opéré à une température élevée.

La constitution des deux chlorures est exprimée par les formules $C^6H^3Br<^{SO^2Cl}_{CO.OH}$ et $C^6H^3Br<^{SO^2.OH}_{CO.Cl}$.

Chlorure-α. Fond à 176° et possède une réaction acide.

Éther éthylique-α. Fond vers 165° et possède une réaction acide.

Sel ammoniacal de l'acide amidé α. Fond à 203° et dégage de l'ammoniaque avec la soude étendue et froide.

Acide amidé-α. Fond à 252-254°; cristallise en longues aiguilles, solubles dans l'éther.

Chlorure-β. Fond vers 108° et possède une réaction acide.

Éther éthylique-β. Fond vers 90-90°,5; cristallise en lamelles volatiles sans décomposition et solubles dans les alcalis étendus; les acides le précipitent de cette solution.

Sel ammoniacal de l'acide amidé-β. Fond à 125-126°; cristallise dans l'eau en longues et fines aiguilles; l'alcool le dépose en aiguilles volumineuses; la soude étendue et froide met de l'ammoniaque en liberté.

Acide amidé-β. Petites aiguilles réunies en géodes; fond à 229-230°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1251.

Faits pour servir à l'histoire du styrax ; par M. J.-H. van't HOFF (1).

L'auteur avait cherché à établir que l'huile volatile du styrax doit son activité sur la lumière polarisée à un corps oxygéné (t. XXV, p. 175); mais depuis, M. Berthelot a confirmé complétement ses indications antérieures, en montrant que le styrax contient un hydrocarbure, le styrolène C^8H^8 qui possède un pouvoir lévogyre $[\alpha]_D = -3°,1$ à $-3°,4$ (t. XXV, p. 197). Néanmoins, l'auteur continue à attribuer l'activité du styrolène à un corps étranger et il fournit les arguments suivants qui ne nous semblent nullement décisifs. Il fait voir que le métastyrolène préparé avec le styrolène actif, n'agit pas sur la lumière polarisée ; d'après lui, on ne peut attribuer à la chaleur cette destruction du pouvoir rotatoire ; si, en effet, on chauffe une solution alcoolique de styrolène actif, pendant 4 heures, entre 148 et 188°, qu'on sépare le métastyrolène formé et qu'on ramène, par l'addition d'alcool, le liquide à son volume primitif, le pouvoir rotatoire de ce liquide n'a pas varié.

Le dibromure de styrolène, préparé avec l'hydrocarbure actif et purifié par cristallisations répétées dans l'alcool éthéré, est inactif.

En terminant, l'auteur ajoute que le styrax brut est dextrogyre : $\alpha = +0°,70$. L'huile qu'on peut en extraire, par saponification avec la potasse alcoolique, offre un pouvoir rotatoire à droite plus énergique $\alpha = +4°,89$; comme l'on sait, cette huile renferme les alcools cinnamique, benzylique, phénylpropylique et le composé $C^{10}H^{16}O$ découvert récemment dans le styrax, par M. Miller (t. XXVI, p. 465).

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur une réaction spectrale très-sensible de l'alumine et de la magnésie ; par M. H.-W. VOGEL (2).

Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'un sel d'alumine à une solution de purpurine dans de l'eau très-légèrement rendue alca-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1339
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 157 et 374.

line par l'ammoniaque, le liquide prend une belle teinte rouge et offre deux fortes bandes d'absorption entre les raies *D et E et b et F*; souvent on observe une troisième bande plus faible vers *F*. Si la concentration de la liqueur est trop forte, ces bandes se réunissent en une seule. Pour mettre cette réaction à profit pour la recherche de l'alumine, on ajoute à 2cc de la solution contenant l'alumine, qui doit être neutre, 3 gouttes d'une solution alcoolique et saturée de purpurine pure, puis une goutte d'ammoniaque étendue de quatre volumes d'eau; en présence de très-petites quantités d'alumine, moins d'un dixième de milligramme, les bandes d'absorption ne se montrent qu'après plusieurs minutes. Une goutte d'acide acétique étendu, suffisante pour rendre la liqueur très-légèrement acide, est sans influence sur l'intensité des bandes; un excès d'acide acétique les affaiblit sans les faire disparaître complétement; un excès d'acide tartrique ou d'un acide minéral les détruit, mais elles reparaissent lorsqu'on neutralise la liqueur.

La magnésie offre avec la purpurine une réaction tout à fait analogue à celle que donne l'alumine; mais les bandes qu'elle fournit disparaissent sous l'influence de la moindre quantité d'acide acétique libre.

La magnésie et l'alumine peuvent être décelées par cette réaction, même si elles sont en présence de matières organiques, de sels ammoniacaux ou alcalins. Les sels de fer et de zinc empêchent la réaction, il faut donc les éliminer préalablement; on y arrive facilement en ajoutant à la solution un excès d'acide tartrique, puis de l'ammoniaque et enfin du sulfhydrate d'ammonium : le fer et le zinc se précipitent et la solution filtrée, sursaturée d'acide chlorhydrique, portée à l'ébullition, filtrée une deuxième fois et neutralisée, peut servir directement à la recherche de l'alumine ou de la magnésie.

En présence de certains sels, la purpurine peut se précipiter à l'état de laque aluminique ou magnésienne et se soustraire ainsi à l'examen spectroscopique; dans ce cas, on sépare la laque par filtration, on la dissout dans l'acide acétique, et on neutralise la solution par l'ammoniaque.

Dans une seconde note, l'auteur montre que la purpurine du commerce est souvent mélangée de petites quantités de cochenille; ces produits sont tout à fait impropres pour la recherche de l'alumine ou de la magnésie. Pour reconnaître la présence de

la cochenille, il suffit d'agiter avec de l'éther la solution aqueuse de la matière colorante; l'éther s'empare alors de toute la purpurine, tandis que le carmin reste dans la solution aqueuse.

L'auteur ajoute que l'eau distillée qui lui a servi pour ses premières expériences contenait une trace de chaux, qui du reste exerce une influence favorable sur la réaction; la solution légèrement ammonicale de purpurine (voyez plus haut) dans l'eau exempte de chaux offre un spectre d'absorption qui pourrait être confondu avec la réaction spectroscopique de l'alumine et de la magnésie, mais dès qu'on ajoute à la liqueur une goutte d'une solution de sulfate calcique, la bande située entre *D et F* disparaît, et ne se montre de nouveau qu'après l'addition d'un sel d'aluminium ou de magnésium. L'auteur recommande, par conséquent, d'ajouter une goutte d'une solution de sulfate calcique, à moins que la liqueur ne contienne déjà des sels de calcium.

La solution de purpurine dans l'eau additionnée d'une petite quantité d'alcali est extrêmement sensible à la lumière et se décolore au bout d'un très-court laps de temps lorsqu'on l'expose à une lumière vive. Dans la troisième note enfin, l'auteur décrit le procédé qu'il emploie pour éliminer de grandes quantités de chaux qui exercent une influence nuisible sur la réaction spectroscopique de la magnésie (voy. la note suivante de M. Lepel).

A cet effet, il ajoute à la liqueur du sel ammoniac et du carbonate d'ammonium, laisse déposer et précipite la solution limpide par une petite quantité d'oxalate d'ammonium; après le dépôt de l'oxalate de calcium, la liqueur peut servir à la recherche de la magnésie. Le sel ammoniac est un réactif excellent pour faire disparaître la bande du spectre de la purpurine située entre *D et E*, à la condition que le liquide soit exempt de chaux.

En terminant, l'auteur décrit un procédé pour rechercher de petites quantités d'alumine en présence de sels ferriques; le liquide est additionné de sulfocyanate de potassium, puis agité, à plusieurs reprises, avec de l'éther qui dissout le sulfocyanate ferrique; l'alumine reste dans la liqueur aqueuse et peut être décelée au moyen du spectroscope après addition de purpurine. Si la liqueur contient en même temps du manganèse, le sulfocyanate ferrique est enlevé difficilement par l'éther, et la réaction devient moins sensible.

Sur la recherche de la magnésie par le spectroscope;
par **M. F. von LEPEL** (1).

L'auteur confirme, en général, les résultats annoncés par M. Vogel, et il ajoute quelques observations nouvelles. Il décrit d'abord la position des deux bandes d'absorption, comparée à celle des sels d'aluminium et montre qu'il existe, sous ce rapport, des différences sensibles qui cependant n'offrent pas de valeur pratique. La disparition des bandes magnésiennes sous l'influence d'une petite quantité d'acide acétique est le moyen le plus simple pour distinguer ces bandes des bandes de l'alumine.

Si l'on ajoute de la purpurine à une solution alcoolique de chlorure de calcium. le liquide offre au spectroscope exactement les bandes magnésiennes : cette observation est sans importance pour la recherche de la magnésie, puisqu'on opère dans ce cas en solution aqueuse; de grandes quantités de chaux exercent pourtant une influence fâcheuse, car les sels de chaux donnent, en présence de l'eau, deux bandes d'absorption, larges mais faibles, séparées par une partie plus claire située vers *E b* et qui peuvent masquer les bandes magnésiennes.

Un mélange de parties égales de magnésie et de chaux fournit un spectre d'absorption analogue en tout point à la superposition des spectres de la magnésie et de l'alumine.

La majeure partie de la chaux doit donc être éliminée, si l'on veut rendre la recherche de la magnésie parfaitement certaine; à cet effet on précipite par le sel de Seignette la liqueur qui a déjà reçu une addition de purpurine et on l'examine directement au spectroscope dès que le précipité s'est déposé, ce qui exige quelques minutes.

Dans sa seconde note, l'auteur confirme l'observation de M. Vogel sur l'utilité de très-petites quantités de chaux dans la recherche de la magnésie (voyez la note précédente); dès que la quantité de chaux descend au-dessous de $0^{gr},0008$ par centimètre cube, elle exerce une influence favorable.

Au moyen du spectroscope, l'auteur a pu déceler la présence de petites quantités de magnésie dans l'humeur vitrée de l'œil, dans le petit-lait, dans l'urine de l'homme et de différents animaux

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1845 et t. X, p. 159.

la cochenille, il suffit d'agiter avec de l'éther la solution aqueuse de la matière colorante; l'éther s'empare alors de toute la purpurine, tandis que le carmin reste dans la solution aqueuse.

L'auteur ajoute que l'eau distillée qui lui a servi pour ses premières expériences contenait une trace de chaux, qui du reste exerce une influence favorable sur la réaction; la solution légèrement ammonicale de purpurine (voyez plus haut) dans l'eau exempte de chaux offre un spectre d'absorption qui pourrait être confondu avec la réaction spectroscopique de l'alumine et de la magnésie, mais dès qu'on ajoute à la liqueur une goutte d'une solution de sulfate calcique, la bande située entre *D et F* disparaît, et ne se montre de nouveau qu'après l'addition d'un sel d'aluminium ou de magnésium. L'auteur recommande, par conséquent, d'ajouter une goutte d'une solution de sulfate calcique, à moins que la liqueur ne contienne déjà des sels de calcium.

La solution de purpurine dans l'eau additionnée d'une petite quantité d'alcali est extrêmement sensible à la lumière et se décolore au bout d'un très-court laps de temps lorsqu'on l'expose à une lumière vive. Dans la troisième note enfin, l'auteur décrit le procédé qu'il emploie pour éliminer de grandes quantités de chaux qui exercent une influence nuisible sur la réaction spectroscopique de la magnésie (voy. la note suivante de M. Lepel).

A cet effet, il ajoute à la liqueur du sel ammoniac et du carbonate d'ammonium, laisse déposer et précipite la solution limpide par une petite quantité d'oxalate d'ammonium; après le dépôt de l'oxalate de calcium, la liqueur peut servir à la recherche de la magnésie. Le sel ammoniac est un réactif excellent pour faire disparaître la bande du spectre de la purpurine située entre *D et E*, à la condition que le liquide soit exempt de chaux.

En terminant, l'auteur décrit un procédé pour rechercher de petites quantités d'alumine en présence de sels ferriques; le liquide est additionné de sulfocyanate de potassium, puis agité, à plusieurs reprises, avec de l'éther qui dissout le sulfocyanate ferrique; l'alumine reste dans la liqueur aqueuse et peut être décelée au moyen du spectroscope après addition de purpurine. Si la liqueur contient en même temps du manganèse, le sulfocyanate ferrique est enlevé difficilement par l'éther, et la réaction devient moins sensible.

tant quelques légères modifications de détails. Les chiffres trouvés pour le brome et pour l'iode sont toujours un peu trop faibles.

Séparation de l'arsenic d'avec le nickel et le cobalt; par **M. F. WŒHLER** (1).

On dissout le minerai de nickel ou de cobalt arsénifère dans l'eau régale, on évapore en partie l'excès d'acide, on reprend par l'eau et on précipite la solution bouillante par le carbonate de sodium. Le précipité bien lavé est traité par l'acide oxalique en excès, en solution concentrée. On obtient ainsi les oxalates insolubles de cobalt et de nickel, tandis que l'acide arsénique reste dissous, en même temps que l'oxyde ferrique. Le mélange des oxalates peut alors être séparé par l'ammoniaque, suivant le procédé de Laugier.

Si le minerai renferme du cuivre, on peut commencer par séparer celui-ci par le fer réduit, avant de précipiter la solution par le carbonate sodique; mais il faut ensuite suroxyder le fer dissous.

Dosage volumétrique de l'alcool; par **M. T.-T. MORRELL** (2).

Si l'on ajoute un sel de cobalt à une solution alcoolique de sulfocyanate d'ammonium, il se produit une coloration bleu foncé, qui disparaît par l'addition d'eau, pour se produire de nouveau par l'addition d'alcool. L'intensité de la coloration est toujours la même pour une même proportion centésimale d'alcool et l'on peut, en comparant cette intensité à celle produite avec l'alcool absolu, établir à $^1/_4$ $^0/_0$ près la richesse d'une solution alcoolique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 546.
(2) *American Chemist*, t. vi, p. 370.

Clichy.—Imprimerie Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnières (1236, 11-7).
Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

SÉANCE DU 2 NOVEMBRE 1877.

Présidence de M. Grimaux.

La Société reçoit :

A description of the Rochester, Warrenton and Cynthiana meteoric stones; par M. Lawr. Smith.

Researches on the solid carbon compounds in meteorites; par M. Lawr Smith.

Applications of organic acids to the examination of minerals; par M. Carrington Bolton.

Sur les densités des vapeurs anormales; par M. Icilio Guareschi (en italien).

Rapport sur les procédés de régénération du bioxyde de manganèse dans la fabrication du chlore, et sur les titres de M. W. Weldon à la grande médaille de Lavoisier. Rapport de M. Lamy à la Société d'encouragement.

Sur l'analyse des vins, avec 5 tableaux; par M. Goppelsrœder.

Sur la réduction du noir d'aniline et son changement en colorant rose fluorescent; par M. Goppelsrœder.

Sur les équivalents chimiques et les poids atomiques comme bases d'un système de notation; par M. Marignac.

Note sur la formation de l'acide oxalique pendant la destruction des matières animales; par M. Ed. Van Melckebeke.

Faits pour servir à l'histoire des acides pyrotartriques; par MM. Reboul et Bourgoin.

Bulletin de la Société des sciences naturelles et économiques de Palerme; nos 2 et 3 (en italien).

Rapport sur l'industrie et le commerce des cuirs, des peaux et des matières tannantes, représentés à l'Exposition universelle de Vienne; par M. Arnaudon (en italien).

Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux; t. II, 1er cahier.

Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de St-Pétersbourg; t. XXIII, p. 4, et XXIV, n° 1.

Gazette scientifique de Venezuela (en espagnol); 1877, nos 3 et 4.

The Journal of the Franklin Institute; octobre 1877.

Verhandlungen des Naturhistorisch-medicinischer Vereins; Heidelberg, t. II, 1er cahier.

M. Henninger communique un travail de M. Le Bel relatif à l'action de l'acide chlorhydrique sur les oléfines.

M. Riban rend compte d'un travail sur la solubilité des sulfures de platine dans le sulfure ammonique.

M. Willm dépose une note de M. Arnaudon, traitant du bois de Quebracho et de ses propriétés tannantes et tinctoriales.

MM. Friedel, Crafts et Ador ont fait réagir l'oxychlorure de carbone sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. Ils ont obtenu ainsi de la benzophénone et, en interrompant la réaction quand il reste beaucoup d'oxychlorure dans le mélange, du chlorure de benzoyle.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Nouvelles recherches sur les phénomènes chimiques produits par l'électricité de tension; par M. BERTHELOT.

1. J'ai l'honneur de présenter à la Société la suite de mes recherches sur les actions chimiques de l'électricité. J'ai examiné quelles relations peuvent exister entre ces réactions et le signe ou la tension de l'électricité.

Dans une première série d'essais, j'emploie une machine de Holtz; l'électricité positive développée sur un conducteur se recombine continuellement (1), sous forme d'étincelles, avec l'élec-

(1) Dans ces circonstances, si l'isolement était absolu, les armatures internes de mes tubes seraient chargées une fois pour toutes par un petit nombre d'étincelles; mais, les tubes n'étant pas complétement isolés l'élec-

tricité contraire de l'excitateur vertical ; celui-ci communique par un fil de platine soudé dans le verre avec l'armature interne d'un tube fermé à la lampe, sorte de bouteille de Leyde qui renferme les gaz et autres corps destinés à la réaction chimique ; par suite, cette armature se trouve chargée aussi d'électricité positive. L'armature externe du même tube est reliée métalliquement avec l'armature externe d'un second tube semblable, dont l'armature interne est chargée d'autre part et par le même artifice d'électricité négative, au moyen d'étincelles de même longueur fournies par le second conducteur de la machine. Aucune étincelle ne peut d'ailleurs se produire dans l'intérieur même des tubes, dont l'armature interne se charge et se décharge incessamment, mais toujours avec une même électricité pour chacun d'eux ; le potentiel est variable jusqu'à une limite maxima, la durée des alternatives n'étant autre que l'intervalle de deux étincelles consécutives, lequel varie d'ailleurs en sens inverse de leur longueur.

2. L'ozone se forme pareillement sous l'*influence des deux électricités*, l'oxygène dans chaque tube n'étant en contact qu'avec l'armature interne. Les proportions en sont fort variables. Cependant l'électricité positive produit plus d'ozone dans la plupart des cas ; mais cet effet peut tenir à quelque circonstance accidentelle, telle que la déperdition inégale des deux électricités et l'étendue plus grande des aigrettes positives. Afin de décider la question, j'ai opéré simultanément sur deux couples de tubes semblables, renfermant de l'oxygène pur et une armature de platine. Une série continue de fortes étincelles ayant agi par influence pendant six heures, j'ai dosé l'ozone dans l'un des tubes positifs et dans un tube négatif correspondant, puis j'ai interverti les liaisons des deux autres tubes, de façon à y renverser le signe de l'électricité. Voici les nombres obtenus (1) :

1er tube élect. + pend. 6h.	Ozone formé	: 6,7 p. 100	de l'oxyg. primitif.
2e tube élect. — pend. 6h.	»	: 5,3	»
1er tube élect. + pend. 6	»	: 8,0	»
Le même — pend. 6			
2e tube élect. — pend. 6	»	: 8,5	»
Le même + pend. 6			

tricité s'y dissipe constamment et est reproduite à mesure par le jeu de la machine.

(1) J'ai titré l'ozone en l'absorbant par l'acide arsénieux; on ajoute un excès de permanganate, puis une grande quantité d'acide sulfurique étendu de 2 à 3 volumes d'eau, et un léger excès d'acide oxalique; on détruit aussitôt ce

Il résulte de ces chiffres que les effets successifs des deux électricités se sont ajoutés semblablement et jusque vers une même limite (8 à 8,5 centièmes).

Disons encore que cette limite n'a pas été dépassée dans les conditions de mes essais : ce qui paraît indiquer l'existence d'un certain équilibre chimique entre l'oxygène primitif et l'oxygène modifié, même indépendamment de toute élévation notable de température. Si l'on ajoute à l'avance de l'acide arsénieux dans les tubes, de façon à détruire à mesure l'ozone, la proportion d'oxygène transformé dans un temps donné est plus considérable, soit de moitié environ dans un essai simultané avec le précédent. A la longue, tout l'oxygène disparaîtrait, comme l'ont observé MM. Fremy et Becquerel : c'est la contre-épreuve de l'existence d'un équilibre chimique (déterminé par la tension électrique).

3. *Tension électrique.* — C'est seulement sous l'influence des fortes décharges que l'ozone se forme en abondance ; ce qui est conforme aux observations antérieures. Avec des étincelles longues de 1 centimètre et un condensateur, on obtient, par influence et après six heures, 5 à 6 $^0/_0$ d'ozone ; tandis qu'avec des étincelles de $^1/_2$ millimètre, au bout du même temps et malgré le nombre bien plus grand de ces étincelles, la dose d'ozone formé par influence ne surpasse pas 1 à 2 millièmes. Cependant il semble y avoir là plutôt un grand ralentissement de l'action qu'une suppression absolue. En tout cas, la proportion d'ozone décroît bien plus vite que la longueur de l'étincelle qui règle l'intensité de l'influence.

4. *Composés nitreux.* — Dans aucune des expériences faites par influence à l'aide de la machine de Holtz, je n'ai pu constater la moindre trace de composés nitreux, en opérant avec l'azote et l'oxygène, secs ou humides, et cela bien que les procédés d'essais permissent d'en accuser $^1/_{50}$ de milligramme et moins. Avec l'effluve des appareils Ruhmkorff, c'est seulement sous les plus fortes tensions que j'ai pu en observer des traces. Ce n'est guère que sur le trajet même des étincelles et à la faveur de la haute température qu'elles développent que les composés nitreux prennent naissance.

5. L'*acétylène*, au contraire, se manifeste en quantité notable dans les vapeurs de composés organiques, enfermés avec l'azote

dernier par le permanganate jusqu'à coloration. Ce procédé accuse a un vingtième de milligramme près l'oxygène fixé.

dans des tubes qui contiennent une armature métallique, influencée par les décharges de la machine de Holtz. Sous de fortes tensions, avec l'électricité tant positive que négative et au bout de quelque heures, l'éther fournit beaucoup d'acétylène, la benzine moins : inégalité qui se retrouve dans la production de l'acétylène par l'action de la chaleur sur ces deux corps. Quand les tensions sont diminuées (influence des étincelles de $^1/_2$ millimètre), il n'apparaît que des traces presque insensibles d'acétylène. Ces effets sont parallèles aux faits observés pour l'ozone.

Tous ces effets ont été encore reproduits sans établir le contact entre une armature métallique et le gaz, je veux dire dans l'espace annulaire compris entre deux tubes de verre concentriques et scellés à la lampe, les armatures étant placées en dehors de cet espace. Mais les phénomènes chimiques sont alors très-ralentis, et cela dans une proportion plus grande que l'accroissement de distance des armatures. C'est là d'ailleurs une observation générale.

6. L'*absorption de l'azote par les composés organiques* s'opère également sous l'influence des deux électricités ; elle a lieu tout aussi nettement avec les tensions les plus faibles qu'avec les tensions les plus fortes, mais dans un temps plus long. Elle a été vérifiée, soit en laissant les armatures d'argent ou de platine (1) en contact avec le gaz, soit en isolant celui-ci entre deux surfaces de verre. Elle est très-marquée, même avec ces faibles tensions qui ne fournissent plus que des traces douteuses ou nulles d'ozone et d'acétylène. En même temps que les composés azotés fixes dont j'ai déjà parlé, il ne se forme ni trace d'ammoniaque, ni trace d'acide azotique ou azoteux, ni trace d'acide cyanhydrique : la formation de ce dernier corps par l'azote libre exige la haute température de l'étincelle, de même et d'une façon plus marquée encore que la formation des composés azoteux.

En opérant dans des conditions comparatives et avec de très-faibles tensions, on a trouvé la fixation de l'azote surtout abon-

(1) Les armatures métalliques avaient été chauffées au rouge, à l'air libre, avant chaque expérience, afin de détruire toute trace de matière organique à leur surface. Le papier Berzélius et la dextrine employés ne contenaient pas plus de un dix-millième d'azote, d'après un dosage spécial, proportion insensible quand on opère sur quelques centigrammes de papier. Cette vérification doit être faite chaque fois sur des bandelettes prises dans la même feuille de papier et d'une manière alternative, le papier renfermant parfois et accidentellement des matières azotées.

dante avec le papier, moindre avec l'éther et bien moindre encore avec la benzine : diversité qui répond à la stabilité inégale de ces principes et à la nature diverse des principes azotés qui en dérivent. Avec le papier, notamment, il se produit à la fois des composés azotés insolubles, très-peu colorés, qui restent fixés sur la fibre ligneuse et des corps azotés solubles et presque incolores, qui se condensent sur la lame de platine : ces derniers renferment de telles doses d'azote qu'ils fournissent de l'ammoniaque libre, bleuissant le tournesol, par la seule action de la chaleur, même sans aucune addition de chaux sodée.

Les expériences que je viens de décrire définissent mieux les conditions générales des réactions chimiques produites par l'effluve ; mais elle ne décident pas d'une manière nette les effets de la tension électrique, dégagée de toute complication. En effet, celle-ci change continuellement pendant l'intervalle des étincelles et entre des limites qui varient de plusieurs milliers de Daniell. Quelle est l'influence de ces variations incessantes et des alternatives brusques qui les accompagnent ? Les réactions chimiques sont-elles déterminées par le fait même de ces alternatives et des chocs et vibrations moléculaires qui en résultent ? Ou bien peuvent-elles être produites par une simple différence de potentiel, par une simple orientation des molécules gazeuses, sans qu'il y ait ni courant voltaïque proprement dit, comme avec une pile fermée; ni élévation de température, comme avec l'étincelle, ni variations brusques et incessantes de tension, comme avec l'effluve développée par les machines de Holtz ou de Ruhmkorff ? Le mémoire suivant répond à ces questions.

Fixation de l'azote sur les matières organiques et formation de l'ozone sous l'influence des faibles tensions électriques; par **M. BERTHELOT.**

En publiant mes dernières expériences sur les réactions chimiques produites par l'électricité de tension, j'ai annoncé que je poursuivais de nouveaux essais, exécutés avec une pile, *sans fermer le circuit*, et dans des conditions telles que tout se réduisait à l'établissement d'une différence constante de potentiel entre les deux armatures : cette différence était mesurée par la force électro-motrice de cinq éléments Leclanché (sept Daniell environ) dans la plupart des essais que je vais décrire. Chacun des essais

a duré huit à neuf mois consécutifs. J'ai dû renoncer à l'emploi des armatures métalliques, à cause des réactions spéciales qu'elles déterminent, et je me suis astreint à placer les gaz dans l'espace annulaire qui sépare deux tubes de verre concentriques, soudés l'un à l'autre par leur partie supérieure. Le tube intérieur est ouvert et rempli d'acide sulfurique étendu, le tube extérieur est fermé à la lampe et plongé dans une éprouvette contenant le même acide; les gaz et autres corps sont introduits à l'avance dans l'espace annulaire, à l'aide de tubulures que l'on referme ensuite à la lampe. Le pôle positif de la pile est mis en communication avec le liquide acide du tube intérieur, qui joue le rôle d'une seconde armature, séparée de la première par deux épaisseurs de verre et par celle de la couche gazeuse interposée. Celle-ci est enfermée dans un espace complétement clos par des soudures de verre.

Voici les résultats observés dans ces conditions :

1° *Formation de l'ozone.* — J'ai constaté la formation de l'ozone par quatre réactions distinctes, savoir :

a) La transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique. 5 centimètres cubes d'une dissolution titrée du premier corps, dissous dans une solution étendue d'acide chlorhydrique, ont absorbé $0^{mgr},13$ d'oxygène, sur 50 milligrammes environ contenus dans les tubes; ce qui répond à près d'un centième d'oxygène changé en ozone. Avec les témoins disposés simultanément l'absorption a été trouvée absolument nulle; le procédé de dosage employé permettait de répondre de $0^{mgr},02$ d'oxygène. Ces nombres montrent quel est l'ordre de grandeur de la réaction.

b) La transformation de l'iodure de potassium en iodate de potasse. Un décigramme d'iodure, dissous dans un demi-centimètre cube d'eau, a fourni une dose d'iodate de potasse, capable de précipiter le chlorure de baryum, le précipité étant cristallin, insoluble dans l'acide acétique, soluble avec coloration de la liqueur dans l'acide chlorhydrique, etc. Le témoin n'a point fourni d'iodate.

c) L'union des gaz sulfureux et oxygène secs. Cette union, qui n'a pas lieu directement à la température ordinaire, d'après mes essais, donne au contraire lieu à une proportion sensible d'acide sulfurique anhydre, lorsque le mélange est soumis à l'influence électrique, dans l'intervalle annulaire des deux tubes de verre décrits précédemment.

d) La formation du bioxyde d'argent en petite quantité par la réaction de l'oxygène humide sur une lame d'argent placée dans le même espace concentrique. Cette réaction n'a pas lieu en dehors de l'influence électrique, comme je m'en suis assuré à l'aide de tubes témoins. Son étude présente une cause d'erreur qu'il est essentiel de signaler : c'est la formation de taches noires de sulfure d'argent, produites aux dépens d'un peu de sulfure alcalin contenu dans le verre. On l'évite autant que possible en lavant à l'avance les tubes à l'aide d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique, puis avec de l'eau distillée, jusqu'à absence de réaction acide. Malgré toutes les précautions, on observe parfois la formation simultanée du sulfure d'argent sur un point et du bioxyde d'argent sur un autre. Mais on les distingue aisément à l'aide d'une solution concentrée d'hyposulfite de soude, qui dissout à froid le bioxyde d'argent sans agir sur le sulfure ; ce dernier, au contraire, se dissout dans l'acide chlorhydrique saturé avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

La formation du bioxyde d'argent dans ces conditions est d'autant plus concluante qu'elle ne peut commencer à se produire, si ce n'est lorsque les traces de sulfures alcalins contenus dans le verre (ou formés pendant qu'on l'a travaillé à la lampe) et capables d'émettre des vapeurs hydrosulfurées sous l'influence de l'eau, ont été complétement détruites par l'oxygène. Le sulfure d'argent doit absorber aussi pour son propre compte une portion de l'ozone; ce qui restreint encore la formation du bioxyde d'argent. Cependant il restait assez d'ozone pour que la production du bioxyde d'argent n'ait pas paru douteuse.

Ces détails minutieux m'ont paru nécessaires pour bien préciser le caractère des phénomènes. On voit qu'il s'agit, dans tous les cas, de très-petites quantités d'ozone : on ne saurait s'attendre à un autre résultat ; car, si de faibles tensions électriques déterminaient la formation d'une quantité d'ozone considérable, l'oxygène contenu dans l'atmosphère, où se développent incessamment des tensions électriques comparables à celles de mes expériences, cet oxygène, dis-je, ne tarderait pas à détruire toutes les substances organiques et autres matières oxydables répandues à la surface de la terre (1).

Observons, en outre, que les diverses réactions oxydantes que

(1) A chaque mètre carré de la surface terrestre répond un poids d'oxygène capable de brûler environ 900 kilogrammes de carbone.

viens de signaler nous fournissent, non pas la mesure de la quantité absolue d'ozone formé dans un temps donné, mais seulement la mesure de la différence qui existe entre l'excès d'ozone détruit spontanément dans un temps donné, et la quantité de ce même ozone absorbé pendant le même temps par l'acide arséneux, l'argent ou l'iodure de potassium, aucune de ces réactions étant instantanée.

2° *Fixation de l'azote sur les composés organiques.* — J'ai également observé la fixation de l'azote sur divers composés organiques, sous l'influence de cinq éléments Leclanché, formant une pile dont le circuit n'était pas fermé. Quelques-unes de mes expériences ont été faites dans des conditions quantitatives, de façon à mesurer les poids d'azote absorbés dans un temps donné.

A cette fin, j'ai posé sur la moitié de la surface extérieure d'un grand cylindre de verre mince, terminé par une calotte sphérique, une feuille de papier Berzelius, pesée à l'avance et mouillée avec de l'eau pure. L'autre moitié a été enduite avec une solution sirupeuse, titrée et pesée, de dextrine, dans des conditions qui permettaient de connaître exactement le poids de la dextrine sèche employée. La surface intérieure du cylindre avait été recouverte à l'avance avec une feuille d'étain (armature interne).

Ce cylindre a été posé sur une plaque de verre enduite de gomme laque.

Puis on l'a recouvert avec un cylindre de verre mince, concentrique, aussi rapproché que possible, dont la surface intérieure était libre et la surface extérieure revêtue avec une feuille d'étain (armature externe).

Le système des deux cylindres a été recouvert d'une cloche, pour éviter la poussière. L'armature interne a été mise en communication avec le pôle positif d'une pile formée de cinq éléments Leclanché ; l'armature externe, avec le pôle négatif ; de telle façon qu'il existait une différence de potentiel constante entre les deux armatures d'étain séparées par les deux épaisseurs de verre, par la lame d'air interposée, enfin par le papier ou la dextrine appliqués sur l'un des cylindres.

J'ai dosé l'azote dans le papier et dans la dextrine (en opérant sur 2 grammes de matière sèche) avant l'expérience ; ce qui a fourni, sur 1000 parties :

Papier	0,10
Dextrine	0,12

Au bout d'un mois (novembre), ayant opéré d'abord avec un seul élément Leclanché, j'ai trouvé :

Papier	0,10
Dextrine	0,17

Il s'était développé des moisissures.

La variation étant nulle pour le papier, très-faible pour la dextrine, j'ai poursuivi avec cinq éléments Leclanché, pendant sept mois, la température extérieure s'étant élevée peu à peu jusqu'à atteindre par moments 30 degrés.

On a encore observé des moisissures.

Au bout de ce temps j'ai trouvé en azote, sur 1000 parties :

Papier	0,45
Dextrine	1,92

L'intervalle des deux cylindres était d'environ 3 à 4 millimètres.

Un autre essai, poursuivi simultanément avec un intervalle à peu près triple entre deux autres cylindres, a fourni en azote, sur 1000 parties :

Papier	0,30
Dextrine	1,14

Toutes ces analyses concourent à établir qu'il y a fixation d'azote sur le papier et sur la dextrine, c'est-à-dire sur les principes immédiats non azotés des végétaux, sous l'influence de tensions électriques excessivement faibles. Les effets sont provoqués par la différence de potentiel existant entre les deux pôles d'une pile formée par cinq éléments Leclanché, différence tout à fait comparable à celle de l'électricité atmosphérique agissant à de petites distances du sol.

L'influence des moisissures observées dans le cours des expériences ne saurait être invoquée, car M. Boussingault a démontré, par des analyses très-précises, que ces végétaux ne possèdent pas la propriété de fixer l'azote atmosphérique.

La lumière ne jouait aucun rôle dans les essais précédents, où la fixation de l'azote s'effectue au sein d'une obscurité absolue. D'autre essais, exécutés dans des espaces transparents, ont montré que la lumière n'entrave pas d'ailleurs la fixation électrique de l'azote.

Insistons d'abord sur le mécanisme physique en vertu duquel de tels effets, c'est-à-dire la fixation lente de l'azote et la formation lente de l'ozone, se trouvent accomplis.

Dans mes expériences, on peut concevoir les effets observés, en admettant que la différence de potentiel qui existe entre les deux armatures détermine l'orientation des molécules du gaz interposé : phénomène que l'on pourrait assimiler à l'électrisation du gaz.

En réalité, les théories actuellement reçues sur les mouvements propres des particules gazeuses, sans cesse troublées par leurs chocs et réactions mutuelles, ne permettent guère d'admettre une orientation permanente et uniforme de ces particules; mais il suffit que l'influence électrique s'exerce d'une manière constante et suivant un sens invariable sur une masse gazeuse, pour que les effets dynamiques résultants puissent être assimilés aux effets statiques d'une orientation permanente.

A ce point de vue, ce qui suit deviendra plus facile à comprendre. En effet, dans certaines de ces expériences, telles que la formation de l'ozone, formation endothermique d'après les mesures que j'ai publiées (*Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1281), il y a consommation d'énergie : cette énergie est fournie probablement par la pile, c'est-à-dire qu'il doit se produire un flux électrique très-lent, destiné à maintenir l'orientation des molécules gazeuses. Cependant on n'observe pas ici d'effets qui soient strictement comparables au courant voltaïque et aux électrolyses qui l'accompagnent.

Revenons maintenant sur les applications que ces études peuvent offrir dans l'explication des phénomènes observés en agriculture

Les réactions que je viens de décrire sont, je le répète, déterminées par des tensions électriques très-faibles et d'un ordre de grandeur tout à fait comparable à celui de l'électricité atmosphérique, ainsi qu'il résulte des mesures publiées par M. Mascart et par divers autres expérimentateurs. Je rappellerai encore que j'ai établi précédemment qu'il y a fixation d'azote sur les matières organiques sous la seule influence de l'électricité atmosphérique.

Ces actions ne sauraient être d'ailleurs que très-limitées ; autrement les matières humiques du sol devraient s'enrichir rapidement en azote : tandis que la régénération des matières azo-

tées naturelles, épuisées par la culture, est, au contraire, comme on le sait, excessivement lente.

Cependant elle est incontestable; car on ne saurait expliquer autrement la fertilité indéfinie des sols qui ne reçoivent aucun engrais, tels que les prairies des hautes montagnes, étudiées par M. Truchot en Auvergne. Je rappellerai, en outre, que MM. Lawes et Gilbert, dans leurs célèbres expériences agricoles de Rothamsted, arrivent à cette conclusion ; que l'azote de certaines récoltes de légumineuses surpasse la somme de l'azote contenu dans la semence, dans le sol, dans les engrais, même en y ajoutant l'azote fourni par l'atmosphère sous les formes connues d'azotates et de sels ammoniacaux ; résultat d'autant plus remarquable qu'une portion de l'azote combiné s'élimine d'autre part en nature pendant les transformations naturelles des produits végétaux. Les auteurs en ont conclu qu'il devait exister dans la végétation quelque source d'azote, demeurée jusqu'à présent inconnue. C'est précisément cette source inconnue d'azote qui me parait indiquée dans mes expériences sur les réactions chimiques provoquées par l'électricité atmosphérique.

Comparons encore les données quantitatives de mes expériences à la richesse en azote des tissus et organes végétaux qui se renouvellent chaque année. Les feuilles des arbres renferment environ 8 millièmes d'azote; la paille de froment, 3 millièmes à peu près. Or l'azote fixé sur la dextrine dans mes essais, au bout de 8 mois, s'élevait à 2 millièmes environ; c'est-à-dire qu'il s'était formé une matière azotée d'une richesse à peu près comparable à celle des tissus herbacés que la végétation produit dans le même espace de temps.

On voit que les questions soulevées par ces expériences au point de vue physique, chimique, physiologique, sont d'une étendue presque illimitée.

Quelques observations sur le mécanisme des réactions chimiques; par M. BERTHELOT.

1. J'ai observé quelques faits nouveaux relatifs à l'oxydation directe des sels haloïdes et des acides sulfureux et arsénieux, faits intéressants pour l'analyse chimique, et surtout pour l'étude des mécanismes généraux qui président aux réactions. En voici le résumé :

2. *Sels haloïdes.* — Les sels haloïdes, légèrement humectés, absorbent l'ozone dès la température ordinaire; le fait est bien connu pour l'iodure de potassium, qui produit ainsi de l'iodate et un peu d'iode libre. J'ai reconnu qu'il en est de même pour le chlorure de potassium, qui produit du chlorate, et pour le bromure, qui produit du bromate, toujours en petite quantité. La théorie thermique de ces réactions mérite de nous arrêter.

En effet, l'absorption de l'oxygène ordinaire, par l'iodure de potassium, dégage de la chaleur, soit +44,1 pour IO^6K ; *a fortiori* l'absorption de l'ozone. Au contraire, le changement du chlorure de potassium en chlorate, par l'oxygène ordinaire, absorberait —11,0; celui du bromure en bromate, —11,1. C'est donc l'énergie supplémentaire résidant dans l'ozone, soit +29,6 pour O^6, quantité supérieure à 11,0, qui est consommée par la synthèse directe du chlorate et du bromate de potasse.

Une telle différence entre les conditions thermiques de l'oxydation de l'iodure de potassium et celles des autres sels haloïdes donne à penser que la première oxydation pourrait être réalisée au moyen de l'oxygène libre, ce corps étant incapable d'ailleurs d'agir sur le chlorure et le bromure, du moins à des températures inférieures à celles de leur dissociation. C'est en effet ce que j'ai observé.

L'iodure de potassium pur, desséché avec soin, a été placé dans un tube de verre dur, séché lui-même à l'avance, puis rempli d'oxygène sec; j'ai fermé le tube à la lampe et chauffé le tout vers 400 à 450°, en prenant soin de ne pas fondre le sel; j'ai constaté, après refroidissement, qu'une partie de l'oxygène avait été absorbée, avec production d'iodate de potasse.

Cependant on observe une complication, qui se retrouve dans l'oxydation de l'iodure de potassium par l'ozone, à savoir la mise en liberté d'une certaine dose d'iode; ou plus exactement (avec les corps secs) la formation d'un peu d'iodure de potassium ioduré. En même temps, la matière prend une réaction alcaline. Cette dernière réaction, propre à l'ozone aussi bien qu'à l'oxygène (1), n'a jamais été interprétée nettement jusqu'ici : elle est d'autant plus certaine dans mon expérience, que j'opère avec des matières sèches, dans des conditions qui impliquent nécessairement la production de la potasse anhydre. Les relations thermiques qui existent entre les oxydes alcalins et les iodures ne

(1) M. Houzeau reconnaît l'ozone, par cette mise en liberté de l'alcali.

permettent pas d'admettre un déplacement simple et direct de l'iode par l'oxygène, lequel ne pourrait guère avoir lieu qu'avec absorption de chaleur. Mais le résultat peut être interprété, en admettant que la potasse perd une partie de son énergie, c'est-à-dire dégage de la chaleur, en contractant avec l'iodate de potasse une combinaison spéciale, telle que serait un iodate tribasique, analogue au phosphate. La réaction réelle serait alors la suivante :

$$4KI+O^8=IO^5,3KO+KI^3.$$

On peut citer à l'appui de l'existence d'un iodate basique de potasse la circonstance suivante : si à une solution neutre d'iodate de potasse, formée au moyen d'acide iodique pesé et de potasse ajoutée en rapports équivalents, on ajoute une nouvelle dose de potasse, il se produit un certain dégagement de chaleur, faible à la vérité, mais incontestable :

IO^6H(1éq.=1lit)+KO(1éq.=1lit)	à 13 degrés,	dégage :		+14,30	+0,22
IO^6H(1éq.=1lit)+2KO	»	»	»	+14.52	
IO^6H(1éq.=1lit)+4KO	»	»	»	+14,86	+0,36

Je dois dire que je n'ai pas réussi à isoler un iodate basique, en évaporant les liqueurs ; probablement parce que l'iodate neutre, sel moins soluble, se dépose d'abord et amène ainsi l'élimination totale de l'acide iodique. La tendance à la formation d'un iodate basique et à celle d'un iodate acide simultanément (celui-ci, $IO^6K.IO^6H$, facile à obtenir cristallisé, comme on sait) se manifeste encore lorsqu'on dissout dans l'eau de grandes quantités d'iodate de potasse neutre et que l'on évapore à cristallisation. En effet, les premiers cristaux sont plus pauvres en potasse de quelques centièmes que le sel neutre, et ils offrent une réaction acide; le liquide, concentré de nouveau, dépose de l'iodate neutre. Après cinq à six dépôts consécutifs, il reste une eau-mère fortement alcaline.

On voit que l'acide iodique se rapproche par certains caractères des acides polybasiques, tels que l'acide phosphorique, aptes à former également des sels basiques et des sels acides. Mais je ne veux pas insister davantage. Il me suffit d'avoir expliqué une réaction demeurée jusqu'ici obscure, et d'avoir montré que l'iodure de potassium absorbe l'oxygène libre.

Cette propriété explique aussi pourquoi il est si difficile d'obtenir de l'iodure exempt de toute trace d'alcali et d'iodate. La

fusion ignée du sel, loin de le purifier, expose à y introduire de l'oxygène.

On voit encore qu'il se produit vers le rouge sombre, entre l'iodate de potassium, l'iodure de potassium et l'oxygène, un véritable phénomène de dissociation; seulement la réaction paraît se compliquer en raison de la formation de deux composés accessoires : l'iodate basique et l'iodure ioduré, indispensables à l'équilibre entre les deux réactions contraires.

3. *Acide iodique.* — J'ai cherché à étendre ces observations à la formation de l'acide iodique, composé produit avec dégagement de chaleur :

$$I+O^5=IO^5 \text{ anhydre dégagerait.. . } +23,4.$$

Mais je n'ai observé aucun indice de combinaison directe avec l'oxygène ordinaire, les éléments étant secs ou humides, ni à froid, ni à 100° (18 heures de contact), ni vers 500° (en tube scellé), ni en les faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre. On observe seulement la production d'une trace d'iodure, due à l'attaque du verre.

La formation de l'acide iodique n'est pas la seule oxydation exothermique qui ne s'effectue pas directement.

4. *Acide sulfureux.* — Le changement de l'acide sulfureux en acide sulfurique donne lieu à des observations analogues. La production de l'acide sulfurique anhydre :

$$SO^2+O=SO^3 \text{ dégagerait..... } +17,2.$$

Cependant cette réaction, au moyen des corps secs, n'a pas lieu directement à la température ordinaire ; même lorsqu'on maintient les deux gaz en contact à 100° pendant 48 heures, on n'observe aucun indice de combinaison. Mais vient-on à ajouter de l'eau, la réaction s'opère peu à peu et transforme l'acide sulfureux dissous en acide sulfurique étendu. Ce dernier phénomène est bien connu des chimistes, il répond à un dégagement de chaleur double du précédent :

$$SO^2 \text{ dissous}+HO+O=SO^3,HO \text{ dissous.... } +32,2.$$

Dans les conditions de l'état naissant la réaction s'opère également, au moins sur une portion de matière. On sait, en effet, que la combustion du soufre échauffé dans l'oxygène sec engendre toujours, en même temps que de l'acide sulfureux, une certaine dose d'acide sulfurique anhydre : ici le travail prélimi-

naire qui détermine la dernière formation représente une sorte d'*entraînement*, produit par la formation initiale de l'acide sulfureux et en vertu du travail moléculaire traduit par un dégagement de chaleur dans cette première formation.

A froid même, lorsque le soufre et l'oxygène secs (ou plutôt l'ozone) s'unissent sous l'influence de l'effluve électrique, il y a également production d'une certaine dose d'acide sulfurique anhydre.

5. *Acide arsénieux.* — L'oxydation de ce corps et son changement en acide arsénique donnent lieu à des remarques de même ordre. A l'état anhydre, ce changement

$$AsO^3+O^2=AsO^5 \text{ dégagerait}\ldots\ldots +32,4;$$

mais il n'a lieu ni à froid, ni en chauffant les deux composants en tube scellé, à 100° pendant 48 heures, comme je l'ai vérifié.

En présence de l'eau, c'est-à-dire dans l'état dissous, la combinaison dégagerait un peu plus de chaleur, soit +39,2.

Cependant, à la température ordinaire, elle n'a pas lieu d'une manière appréciable, que l'acide soit dissous dans l'eau pure ou dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique (2 mois de contact). Vient-on à chauffer les liqueurs à 100°, il y a une absorption d'oxygène très-sensible, quoique fort lente. Avec l'acide arsénieux et l'eau pure à 100°, au bout de 48 heures, un seizième de l'oxygène nécessaire pour une oxydation intégrale a été trouvé absorbé. Dans une solution chlorhydrique, après 20 heures à 100°, il y avait un dixième d'oxygène absorbé. Le rôle de l'*échauffement* est ici manifeste.

Celui des *actions de présence* ne l'est pas moins, lorsqu'on introduit une lame de platine, en partie immergée dans la solution arsénieuse (solution chlorhydrique) : cette lame détermine ici, comme dans d'autres cas bien connus, une absorption lente d'oxygène. Au bout de 2 mois à froid, l'absorption d'oxygène s'élevait au delà du septième de la quantité possible. Dans un autre essai, elle a atteint le cinquième. A 100°, au bout de 20 heures, l'absorption s'élevait à près d'un équivalent d'oxygène, c'est-à-dire qu'elle avait été fort accélérée par la présence du platine.

Il résulte de ces observations qu'il faut se garder de mettre des lames de platine en contact avec de l'acide arsénieux, lorsqu'on veut doser l'ozone dans l'air ou dans tout autre gaz, au moyen de ce réactif. La présence d'une lame d'argent expose à

des erreurs plus considérables encore : car elle donne lieu à des effets complexes, dans lesquels l'argent intervient chimiquement, avec formation d'un chloro-arséniure noirâtre.

Les actions chimiques prédisposantes peuvent être manifestées d'une autre manière, en rendant alcaline la solution d'acide arsénieux. En effet, la transformation de l'arsénite de soude dissous en arséniate

$$AsO^3,3KO \text{ dissous} + O^2 = AsO^5,2KO \text{ dissous, dégage...} \quad +67,3;$$

soit près du double de la chaleur dégagée par l'absorption d'un même poids d'oxygène au moyen de l'acide arsénieux libre. Aussi l'absorption de l'oxygène devient-elle bien plus rapide à 100°. Après 20 heures à 100°, les $^4/_5$ de l'arsénite étaient changés en arséniate. A froid, l'absorption de l'oxygène par l'arsénite alcalin s'élevait à peine à un ou deux centièmes au bout de 2 mois ; mais, en présence d'une lame de platine, elle a atteint les $^4/_5$ de l'oxygène nécessaire pour une oxydation complète.

Sur l'hydrogénation de la benzine et des composés aromatiques ; par M. BERTHELOT.

1. J'ai fait connaître, il y a dix ans, une méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques. Cette méthode est fondée sur l'emploi de l'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée à froid, employé en grand excès, à une température de 275 à 280°, pendant un temps très-considérable.

J'ai montré que cette méthode, appliquée aux composés de la série aromatique comme aux composés de la série grasse, fournit la suite des termes d'une hydrogénation successive, jusqu'à la limite extrême des carbures forméniques ou saturés, plus difficiles cependant à atteindre avec les composés de la série aromatique. C'est ainsi (1) que la benzine, pivot fondamental de la série aromatique, a pu être transformée en un carbure saturé, sensiblement unique, volatil à 69°, et dont la composition et les propriétés sont les mêmes que celles de l'hydrure d'hexylène retiré des pétroles d'Amérique par MM. Pelouze et Cahours.

$$C^{12}H^6 + 4H^2 = C^{12}H^{14}.$$

La formation de l'hydrure d'hexylène au moyen de la benzine

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 17.

est précédée par celle de divers termes intermédiaires, que j'ai signalés en passant et sans m'y attacher, étant principalement occupé de définir la limite extrême de l'hydrogénation.

2. Un passage aussi net de la série aromatique, la série grasse, a paru difficile à concevoir pour plusieurs chimistes, en raison des idées théoriques qu'ils s'étaient faites sur la constitution exceptionnelle de la benzine et de ses dérivés. Deux théories précises ont même été formulées à cet égard. D'après l'une d'elles, les carbures benzéniques (et leurs dérivés) pourraient seulement fixer une dose d'hydrogène proportionnelle au nombre d'équivalents méthyliques qui sont venus s'ajouter à la benzine. Ainsi :

La benzine.....	$C^{14}H^{6}$ ne pourrait fixer d'hydrogène
La méthylbenzine....	$C^{14}H^{8}$ en fixerait 2 équivalents $C^{14}H^{8},H^{2}$
La diméthylbenzine..	$C^{16}H^{8}$ en fixerait 4 équivalents $C^{16}H^{10},2H^{2}$
La triméthylbenzine..	$C^{18}H^{10}$ en fixerait 6 équivalents $C^{18}H^{12},3H^{2}$

Mais ce dernier terme constituerait une barrière infranchissable, l'hydrogène et le méthyle ayant garni symétriquement les six sommets de l'hexagone conventionnel, sur lequel ces théoriciens répartissent les éléments de la benzine.

Une autre théorie, exposée plus récemment, ne reconnaît pas la même gradation ; mais elle prétend également assigner 6 équivalents d'hydrogène, comme la limite suprême de l'hydrogénation ; limite que les auteurs de cette théorie ont déclaré n'avoir pas réussi à franchir, en traitant les carbures aromatiques par l'acide iodhydrique.

3. Dans cet état de choses, il m'a paru utile de faire de nouvelles expériences, afin de préciser davantage les degrés successifs et les conditions exactes de l'hydrogénation des carbures aromatiques. Je me suis attaché à la benzine, noyau fondamental de cette série ; c'est en outre l'un des corps qui résistent le mieux aux agents réducteurs comme aux agents oxydants. Je décrirai mes expériences avec quelque détail, en raison de l'importance du sujet.

4. J'ai fait disposer un certain nombre de tubes renfermant chacun 20 centimètres cubes d'acide iodhydrique saturé (densité = 2,05) et $0^{cc},6$ de benzine cristallisable. On a chauffé à 270° pendant 20 heures ; les tubes ont été ouverts, le carbure décanté, puis agité avec 3 à 4 volumes d'acide azotique fumant. Cette opération a réduit le produit aux deux tiers environ. On l'a

fait digérer à une douce chaleur sur de l'étain, en présence de l'acide chlorhydrique étendu, afin de séparer les dernières traces de nitrobenzine ; puis on a rectifié le carbure ; on l'a séché avec un fragment de potasse fondue, et distillé une dernière fois.

L'analyse du produit a fourni :

C.....	86,5	100,2
H.....	13,7	

Cette composition est intermédiaire entre celle des deux carbures $C^{12}H^{10}$ et $C^{12}H^{12}$:

$C^{12}H^{10}$	C..	87,8	$C^{12}H^{10}$	C.....	85,7
	H.....	12,2		H.....	14,3

5. Le produit a été traité par le brome pendant quelques instants, pour attaquer les carbures les plus altérables ; l'excès de brome enlevé par l'acide sulfureux dissous, le carbure séché par la potasse solide, et le produit rectifié avec un thermomètre. Ce produit s'est, en effet, comporté comme un mélange, qui distillait depuis 68°,5 jusqu'à 77°. La portion volatile entre 68°,5 et 72° s'élevait à plus de moitié de la masse. Elle a fourni à l'analyse :

C.....	85,5	100,3	C.....	85,3	100,1
H.....	14,8		H	14,8	

Ces nombres sont très-voisins de la composition $C^{12}H^{12}$; mais le carbure qui les fournit est accompagné par un corps moins hydrogéné. En effet, la seconde partie, volatile entre 72 et 77°, et qui s'élevait au quart de la masse, a fourni :

C.....	86,35	99,84
H.....	13,49	

6. J'ai rassemblé la matière qui me restait après ces cinq essais ; je l'ai réunie avec le produit d'une nouvelle opération faite avec la benzine et l'acide iodhydrique ; le tout a été distribué dans des tubes, avec de l'acide iodhydrique, et chauffé une seconde fois vers 280° pendant un jour. Les produits ainsi obtenus ne cèdent plus rien à l'acide azotique fumant. La rectification les sépare encore en diverses portions, volatiles depuis 68°,5 jusqu'à 75°. La portion qui distille entre 68°,5 et 70° a fourni :

C.....	85,05	100,24	C.....	84,94	99,95
H.....	15,19		H...	15,01	

Cette composition est intermédiaire entre $C^{12}H^{12}$ et $C^{12}H^{14}$.

$C^{12}H^{12}$	C.....	85,7	$C^{12}H^{14}$	C.....	83,7
	H.....	14,3		H.....	16,3

Le produit résiste à une réaction de courte durée, exercée soit par l'acide azotique fumant, soit par le brome. L'acide sulfurique fumant l'altère lentement, mais très-sensiblement.

7. L'ensemble des carbures obtenus dans l'opération précédente a été réuni et traité une troisième fois par l'acide iodhydrique à 280°, pendant 24 heures. Le carbure obtenu passait entièrement entre 68°,5 et 70°. Son analyse a donné :

C.....	84,32	100,2	C.....	84,21	99,90.
H.....	15,70		H.....	15,69	

Cette composition est trop voisine de celle de l'hydrure d'hexylène $C^{12}H^{14}$, et trop éloignée de celle du carbure $C^{12}H^{12}$, pour laisser place à un doute ; quoique le carbure obtenu renferme une petite quantité d'un corps moins hydrogéné (1).

8. La réduction de la benzine donne donc réellement naissance au carbure saturé $C^{12}H^{14}$. Mais cette réduction s'opère en passant par les termes intermédiaires, tels que $C^{12}H^{8}$; $C^{12}H^{10}$; $C^{12}H^{12}$, termes qui répondent aux divers chlorures de benzine et de toluène signalés par les auteurs. J'ai moi-même réussi à fixer deux équivalents d'hydrogène sur la benzine au moyen de l'effluve électrique ; le carbure résultant se transformant à mesure en polymère (*voir* ce *Recueil*, t. XXVI, p. 98). Ces carbures et leurs homologues (2) se retrouveront probablement dans les huiles de schistes et de pétrole. Leurs points d'ébullition sont intermédiaires entre celui de la benzine, 80°, et celui de l'hydrure d'hexylène, 69°. Ces divers carbures sont d'autant plus stables qu'ils renferment une dose d'hydrogène plus considérable. Les carbures non saturés qui dérivent de la benzine se distinguent même des carbures isomères, acétyléniques $C^{2n}H^{2n-2}$, et éthyléniques $C^{2n}H^{2n}$, par une résistance bien plus grande à l'action du brome, comme des acides azotique et sulfurique fumants. J'avais signalé de tels caractères (3) pour l'hydrure du terpilène, $C^{20}H^{20}$, dérivé de la

(1) Peut-être y a-t-il là quelque limite d'équilibre entre l'hydrogène dégagé de l'acide iodhydrique et l'hydrogène fixé sur le carbure.

(2) Quelques-uns de ces derniers, tels que $C^{14}H^{10}$, ont été signalés par M. Baeyer.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 19.

série camphénique, dès mes premières publications. M. Landolph, dans ses essais sur l'essence d'anis et sur les carbures $C^{2n}H^{2n-2}$ qui en dérivent, et M. Wreden, dans ses recherches sur les carbures $C^{3n}H^{2n}$ dérivés de l'acide camphorique et de la naphtaline, ont fait des observations analogues.

9. Si la formation de ces hydrures de benzine successifs, de plus en plus stables, de plus en plus voisins des carbures complétement saturés, semble difficile à concilier avec la formule hexagonale de la benzine; elle s'explique au contraire aisément par la *Théorie des saturations relatives* (1), théorie qui rend compte, de la façon la plus précise, des limites de saturation propres à la benzine, au styrolène, à la naphtaline et aux autres carbures pyrogénés. Elle consiste à envisager dans un carbure complexe, le carbure fondamental qui tend à être saturé soit par l'hydrogène, soit par des carbures subordonnés.

Prenons comme point de départ de nos raisonnements, l'expérience qui consiste à faire la synthèse de la benzine par la condensation directe de trois molécules d'acétylène :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6$$

et envisageons la benzine comme dérivée d'une molécule fondamentale d'acétylène, carbure incomplet du second ordre, qui se trouve saturé par deux autres molécules d'acétylène : celles-ci étant subordonnées à la première, au même titre que l'hydrogène dans le tétrahydrure d'acétylène (autrement dit hydrure d'éthylène).

$$C^4H^2(-)[-]\,;\ C^4H^2(H^2)[H^2]\,;\ C^4H^2(C^4H^2)[C^4H^2].$$

La molécule fondamentale étant ainsi saturée dans la benzine, on s'explique pourquoi ce corps se comporte à la façon du formène dans la plupart des réactions. Je dis *dans la plupart* et non *dans toutes*. En effet, les deux molécules d'acétylène subordonnées peuvent, à leur tour et séparément, fixer soit de l'hydrogène, soit du chlore, en engendrant les quatre carbures suivants et leurs dérivés :

$$C^4H^2(C^4H^2)[C^4H^4] \quad \text{ou} \quad C^{12}H^8,$$
$$C^4H^2(C^4H^2)[C^4H^6] \quad \text{ou} \quad C^{12}H^{10},$$
$$C^4H^2(C^4H^4)[C^4H^6] \quad \text{ou} \quad C^{12}H^{12},$$
$$C^4H^2(C^4H^6)[C^4H^6] \quad \text{ou} \quad C^{12}H^{14}.$$

Tous ces carbures doivent offrir les mêmes caractères de stabilité et de saturation relatives que la benzine, la molécule fon-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 315.

damentale d'acétylène s'y trouvant pareillement complétée par deux carbures complémentaires. Mais le corps inscrit sur la dernière ligne est le seul dans lequel les deux molécules subordonnées se trouvent aussi complétées par de l'hydrogène ; c'est donc le seul qui puisse jouer le rôle de carbure absolument saturé.

10. Quoi qu'il en soit, les expériences que je viens de décrire prouvent que l'action suffisamment intense et prolongée (1) de l'acide iodhydrique ramène tous ces carbures à la composition des carbures absolument saturés, tels que l'hydrure d'hexylène $C^{12}H^{14}$, volatil vers 69° ; composé que j'avais signalé dès mes premiers travaux comme le terme ultime de l'hydrogénation de la benzine, terme de saturation identique d'ailleurs pour la série grasse et pour la série aromatique.

Observations sur le principe du travail maximum et sur la décomposition spontanée du bioxyde de baryum hydraté ; par M. BERTHELOT.

1. Voici quelques observations propres à mettre en évidence la tendance des systèmes chimiques vers la composition qui répond au maximum de chaleur dégagée. Il s'agit du bioxyde de baryum, lequel est stable à l'état anhydre, tandis qu'il se décompose peu à peu spontanément lorsqu'il est hydraté. Exposons d'abord les faits, puis nous en donnerons l'interprétation.

2. La stabilité du bioxyde de baryum anhydre résulte des chiffres suivants. Un échantillon, préparé en janvier 1874, renfermait au moment de sa préparation :

Oxygène excédant sur la baryte	9,4
En novembre 1877, on a trouvé	9,2

3. Il en est autrement de l'hydrate $BaO^2,7HO$. Ce composé, préparé dans un grand état de pureté et conservé à l'état humide, tel qu'on l'obtient par précipitation et expression (2), se décompose peu à peu : des bulles gazeuses se développent dans la

(1) Les durées de réaction observées dans ces nouveaux essais sont sensiblement plus longues que dans mes premières expériences ; soit que le temps n'ait pas été noté avec une exactitude suffisante dans celles-ci, soit que les dispositions spéciales des bains d'huile aient maintenu les tubes à une température un peu moins élevée dans les derniers essais.

(2) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VI, p. 209.

masse, avec de petites projections intermittentes : l'oxygène s'accumule dans les flacons exactement bouchés, jusqu'à y produire une pression considérable, et qui déterminerait sans doute l'explosion des vases au bout d'un temps suffisant. En même temps, il se forme dans la masse des grumeaux cristallins et compactes d'hydrate de baryte BaO,10HO. Si le bioxyde de baryum est conservé sous une couche d'eau, la décomposition en est bien plus rapide, ainsi que le dégagement d'oxygène.

Voici quelques chiffres pour préciser :

L'hydrate de baryte cristallisé, préparé en janvier 1874, offrait à l'analyse des rapports se confondant avec ceux des nombres théoriques

$$BaO=76,5; \quad O=8,0.$$

Cet hydrate était mélangé d'ailleurs avec environ moitié de son poids d'eau mécaniquement interposée. Il a été placé dans trois flacons, bouchés à l'émeri et assez exactement pour qu'il s'y soit développé à la longue une forte pression d'oxygène. En novembre 1877, l'analyse a donné les rapports suivants :

Pour BaO=76,5, O excédant (au lieu de 8,0) :=6,5, 1er flacon; 6,1, 2e flacon; 6,5, 3e flacon.

Un cinquième environ du produit était donc décomposé. La décomposition avait été ralentie par la formation de l'hydrate de baryte cristallisé, facile à constater par une observation directe : cette formation exige 10 équivalents d'eau, c'est-à-dire tend à déshydrater les portions voisines du bioxyde de baryum, qui ne renferme lui que 7 équivalents d'eau. Les portions de bioxyde ainsi déshydratées demeurent emprisonnées dans l'hydrate de baryte formé simultanément. Si l'on évite ces causes d'arrêt ou de ralentissement, en opérant en présence d'un excès d'eau convenable, la décomposition spontanée est beaucoup plus rapide.

En effet, une portion de la même préparation ayant été conservée sous une couche d'eau, dans un flacon placé à côté des trois précédents, la proportion d'oxygène était tombée à 0,28 au lieu de 8,0 ; c'est-à-dire que la décomposition était presque totale. Il ne s'était pas formé d'ailleurs de carbonate de baryte; ce qui exclut l'intervention de l'acide carbonique atmosphérique.

4. Je vais montrer maintenant que ces divers phénomènes pou-

vaient être prévus d'après le principe du travail maximum. En effet, d'après mes expériences (1) :

1° La décomposition du bioxyde de baryum anhydre absorbe de la chaleur,

$$BaO^2 = BaO + O : \text{absorbe} - 6{,}05$$

aussi cette décomposition n'a-t-elle pas lieu sans le concours d'une énergie étrangère, empruntée à l'acte de l'échauffement;

2° Au contraire, la transformation du bioxyde de baryum anhydre ou hydraté en hydrate de baryte et oxygène libre dégage de la chaleur :

$$BaO^2 + HO = BaO,HO + O : + 2^{Cal},76 \text{ eau liquide}; + 2{,}0 \text{ eau solide};$$

relation qui explique le déplacement direct de l'oxygène par l'eau gazeuse, observé par M. Boussingault. Dans cette dernière condition, où l'état physique de deux corps qui se remplacent l'un l'autre est le même, la chaleur dégagée s'élève à +7.6. De même pour les hydrates plus avancés :

$$BaO^2,7HO + 3HO = BaO,10HO + O : + 5^{Cal},3 \text{ eau liquide}; + 3{,}2 \text{ eau solide},$$

cette dernière réaction est d'autant plus aisée que le monohydrate de baryte une fois formé garde son eau même au rouge sombre; tandis que le bioxyde de baryum perd toute son eau dans le vide, sans y abandonner une proportion sensible d'oxygène, lorsque l'opération est suffisamment rapide. C'est ce que prouvent mes analyses du bioxyde anhydre (2). Aussi, la transformation de l'hydrate de bioxyde, a-t-elle lieu spontanément et dès la température ordinaire. Elle s'opère plus vite en présence d'une proportion d'eau capable de dissoudre à mesure l'hydrate de baryte (3), de façon à permettre à la réaction de se poursuivre.

3° L'hydrate de bioxyde de baryum pur doit se transformer

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 212 :

$$BaO + O = BaO^2 : +6{,}05; \; BaO^2 + 7HO \text{ liq.} : +9{,}23.$$

Même recueil, 5e série, t. IV, p. 532 :

$$BaO + HO \text{ liq.} = BaO,HO : 8{,}81; \; BaO,HO + 9HO \text{ liq.} : +12{,}16.$$

(2) Cette propriété ne permet pas de regarder l'hydrate en question comme un composé de baryte et d'eau oxygénée BaO,HO^2 : car l'eau ayant plus d'affinité que l'oxygène pour la baryte, puisqu'elle développe plus de chaleur en s'y combinant, et qu'elle déplace en effet directement l'oxygène, un tel corps devrait se décomposer en dégageant de l'oxygène, et en laissant de l'hydrate de baryte indécomposable dans le vide.

(3) Dans ce cas le phénomène résultant est une absorption de — 1,7, due à l'influence consécutive de la dissolution; mais cette influence est étrangère au phénomène principal.

plus lentement, attendu que chaque molécule d'hydrate de baryte cristallisé emprunte pour se former une certaine proportion d'eau aux molécules de bioxyde voisines :

$$10(BaO^2,7HO)=7(BaO,10HO)+7O+3BaO^2 \text{ dégage } +9,5.$$

Le bioxyde ainsi déshydraté demeure stable; à moins qu'un excès de l'eau contenue dans la masse n'arrive peu à peu jusqu'à lui par infiltration, à travers l'hydrate de baryte cristallisé dont il est enveloppé. C'est dans ces dernières conditions que s'est développée la réaction observée dans mes flacons; on en conçoit dès lors le grand ralentissement.

Ainsi le secret de la décomposition spontanée du bioxyde de baryum, pas plus que celui des réactions analogues, ne réside point dans quelque raison symbolique, tirée de l'arrangement figuré des atomes; mais il s'explique par des causes très-simples et très-nettes, dues au jeu régulier de la mécanique moléculaire.

Correspondance suédoise de M. P.-T. CLEVE.

Sur les dérivés chlorés de la naphtaline, par M. O. WIDMANN (1).

M. Widman donne, dans un mémoire étendu, un aperçu des dérivés chlorés de la naphtaline. Nous ne reproduirons ici que les théories sur la constitution des combinaisons déjà connues et les faits nouveaux.

I. Dérivés d'addition. — 1. *Dichlorure de naphtaline*, $C^{10}H^8Cl^2$. — C'est l'huile lourde obtenue par l'action du chlore sur la naphtaline. D'après l'auteur, sa formule est :

$$\begin{array}{l} CH=CH-C-CHCl-CHCl \\ \;\;| \qquad\quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ CH=CH-C-CH=CH \end{array}$$

2. *Tétrachlorure de naphtaline*, $C^{10}H^8Cl^4$; point de fusion, 182°. Sa formule doit être :

$$\begin{array}{l} CH=CH-C-CHCl-CHCl \\ \;\;| \qquad\quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ CH=CH-C-CHCl-CHCl \end{array}$$

3. *Tétrachlorure de naphtaline α monochlorée*, $C^{10}H^7ClCl^4$;

(1) *Thèse pour le doctorat*, Upsal, 1877.

point de fusion, 131°,5.—Il a été obtenu par MM. Faust et Saame, par l'action de chlore sur la naphtaline fondue. L'auteur l'a obtenu en faisant agir le chlore sur la naphtaline α monochlorée. Traité par l'acide nitrique, il fournit l'acide phtalique (Fourni : C=57,66 et H=4,11 au lieu de 57,83 et 3,61).

Sa préparation à l'aide de la naphtaline α monochlorée et la formation de l'acide phtalique conduisent à la formule :

$$\begin{array}{l} CH = CH\text{-}C\text{-}CCl^2\text{-}CHCl \\ \acute{C}H = CH\text{-}\overset{\prime\prime}{C}\text{-}CHCl\text{-}\acute{C}HCl \end{array}$$

4. *Tétrachlorure de naphtaline β monochlorée*, $C^{10}H^7Cl.Cl^4$.— Il a été obtenu par l'action de chlore sur la naphtaline β monochlorée. C'est une huile visqueuse, jaune, sentant la térébenthine. Il se dissout aisément dans la ligroïne, avec difficulté dans l'alcool. Il donne avec la potasse alcoolique une naphtaline trichlorée. Point de fusion, environ 180°. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	39,18	39,41
H.....	2,43	2,30
Cl.....	57,90	58,29
	99,51	100,00

5. *Tétrachlorure de naphtaline α dichlorée A*, $C^{10}H^6Cl^2.Cl^4$.— Obtenu par l'action du chlore sur la naphtaline α dichlorée fondue. On reprend le produit par l'alcool ou par la ligroïne. On obtient le tétrachlorure *A* qui reste insoluble, tandis que la solulion renferme le tétrachlorure suivant, *B*. Le premier cristallise en grands prismes transparents, très-solubles dans le chloroforme, la benzine, l'acide acétique, insolubles dans l'eau et dans la ligroïne. Point de fusion, 172°. Il donne avec la potasse alcoolique la naphtaline α tétrachlorée. L'analyse a donné : 63,17 °/₀ Cl au lieu de 62,83.

La naphtaline α tétrachlorée contient 2 Cl dans chaque chaîne benzolique, d'où il suit que les Cl^4 additionnels se trouvent tous dans une seule chaîne.

6. *Tétrachlorure de naphtaline α dichlorée B*, $C^{10}H^6Cl^2.Cl^4$. —Sa préparation a été indiquée ci-dessus. C'est une huile pesante, qui donne la naphtaline γ tétrachlorée par l'action de la potasse alcoolique.

7. *Tétrachlorure de naphtaline β dichlorée*, $C^{10}H^6Cl^2.Cl^4$. —

Par l'action du chlore sur la naphtaline β dichlorée, dissoute dans le chloroforme, on obtient une masse cristalline, qu'on purifie par des cristallisations dans la benzine alcoolique. Ce chlorure ressemble dans tous les rapports au n° 5. Point de fusion, 172°. Il donne par la potasse alcoolique la naphtaline α tétrachlorée. Sa forme cristalline a été comparée avec celle du n° 5, par M. Topsöe, qui a conclu que ces combinaisons sont, soit identiques, soit isomorphes. Forme cristalline : monoclinique, prisme (110) combiné à l'orthopinacoïde (100) et les dômes (011). Clivages parallèle à 011. Angles.

	5.	7.
100 : 110	89°,12′	89°,27′
110 : 110	90°,46′	90°,47′
110 : 110	45°,32′	45°,25′
011 : 011	58°,29′	58°,4′
110 : 011	94°,37,5′	94°,20′
110 : 011	51°,52′	51°,31′
100 : 011	(64°-74½°?)	66°,52

L'identité de 5 et 7 semble être sûre, mais très-difficile à expliquer.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	35,86	35,40
H.....	2,13	1,77
Cl.....	63,18	62.83

8. *Dichlorure de naphtaline α trichlorée*, $C^{10}H^5Cl^3.Cl^2$. — Il a été obtenu par l'auteur et par M. Atterberg en faisant agir le chlore sur la naphtaline γ dichlorée, dissoute dans le chloroforme.

On obtient une huile, dont la solution alcoolique laisse bientôt déposer la combinaison en prismes brillants, fusibles à 93°. Elle se dissout lentement, mais abondamment, dans l'alcool bouillant, aisément dans l'éther et dans le chloroforme.

Il donne avec la potasse alcoolique et par la distillation la naphtaline δ tétrachlorée fusible à 141°. L'analyse a donné :

	Trouvé.				Calculé.
C.....	39,68	39,78	»	»	39,67
H.....	2,08	1,76	»	»	1,65
Cl.....	»	»	58,90	59,15	58,68

9. *Dichlorure de naphtaline β trichlorée*, $C^{10}H^5Cl^3.Cl^3$. — Une solution de naphtaline α monochlorée dans l'acide acétique

s'échauffe par l'action du chlore et laisse déposer une masse cristalline par le refroidissement. L'eau-mère retient un corps huileux. Le produit solide donne par plusieurs cristallisations dans l'alcool et la benzine un corps fusible à 195° (voyez le suivant) et un autre fusible à 152°.

Ce dernier cristallise dans un mélange d'alcool et de benzine en prismes fragiles, courts et transparents, peu solubles dans l'alcool, aisément solubles dans le chloroforme. Il donne, par la potasse alcoolique, la naphtaline α tétrachlorée. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	38,85	39,67
H.....	2,09	1,65
Cl.....	57,92	58,68

Le produit fusible à 195°, obtenu en même temps que le n° 9, cristallise dans un mélange de toluène et d'alcool en prismes obliques, bien formés, très-peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, aisément solubles dans le toluène. Il se dissout complétement dans la potasse alcoolique et la solution ne laisse rien déposer par l'addition d'eau. Par l'addition d'un acide, on obtient une huile jaune, aisément soluble dans l'éther.

Les analyses ont donné :

	Trouvé.					Moyenne.	Théorie.
C....	39,77	39,64	»	»	»	39,70	39,72
H....	2,74	2,57	»	»	»	2,65	2,49
Cl....	»	»	48,97	49,34	49,56	49,29	48,96
O....	»	»	»	»	»	(8,36)	8,83

La formule $C^{12}H^{9}Cl^{5}O^{2}$ exige :

C^{12}.....	144	39,72
H^{9}.....	9	2,49
Cl^{5}.....	177,5	48,96
O^{2}.....	32	8,83
	362,5	100,00

La quantité de chlore que la potasse alcoolique enlève à la combinaison a été trouvée, par une expérience, de 23,16 °/₀ (plus de 2 Cl), d'où il suit que ce corps singulier doit être :

$$C^{10}H^{6}Cl^{2}\left\{\begin{matrix}Cl^{3}\\O.C^{2}H^{3}O\end{matrix}\right.$$

On obtient le même corps par l'action du chlore sur la naphtaline dissoute dans l'acide acétique.

II. Dérivés de substitution. — 1. *Naphtaline α monochlorée*, $C^{10}H^7Cl$. — Huile bouillant à 263° (Atterberg).

On connaît les dérivés nitrés suivants :

$C^{10}H^6ClAzO^2$....	point de fusion	85°	(Atterberg)
α $C^{10}H^5Cl2AzO^2$...	»	106°	(Atterberg)
β $C^{10}H^5Cl2AzO^2$...	»	180°	(Atterberg).

2. *Naphtaline β monochlorée*, $C^{10}H^7Cl$. — Point de fusion, 55,5-56° (Cleve, Rimarenko, Palm).

3. *Naphtaline α dichlorée*, $C^{10}H^6Cl^2$. — Point de fusion, 35°-36° (Faust et Saame, Krafft et Becker).

Dérivé nitré : $C^{10}H^3Cl^2(AzO^2)^3$. — Il a été obtenu par l'action de l'acide azotique (1,48) et de l'acide sulfurique concentrés sur la naphtaline dichlorée. Il cristallise dans l'acide acétique bouillant en prismes fragiles, jaunes, solubles dans le chloroforme et dans l'acide acétique bouillant, peu solubles dans l'alcool. Point de fusion, 178°. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	36,58	36,14
H.....	1,11	0,90
Cl.....	21,95	21,39
Az.....	12,40	12,65

4. *Naphtaline β dichlorée*, $C^{10}H^6Cl^2$. — Point de fusion, 67°-68°. Sa constitution est, d'après M. Atterberg,

$$\begin{array}{l} CH = CH\text{-}C\cdot CCl = CH \\ | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH = CH\text{-}C\text{-}CCl = CH \end{array}$$

Cl^2 se trouvent dans la position α α (para).

Dérivés nitrés. — *a*) $C^{10}H^5Cl^2AzO^2$. — La naphtaline β dichlorée produit une vive réaction avec l'acide azotique (1,45). On étend d'eau et on fait cristalliser le produit insoluble dans l'alcool. Après des cristallisations réitérées 40 fois, on a obtenu une petite quantité de produit fusible à 92°. Son analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	49,30	49,59
H.....	2,53	2,07
Cl.....	29,69	29,34
Az.....	6,09	5,79

Il donne avec PCl^5 la naphtaline δ-trichlorée, d'où il suit qu'il a pour constitution

$$\begin{array}{l} CH{=}CAzO^2{-}C{-}CCl{=}CH \\ \overset{|}{C}H{=}\ CH\ {-}\overset{\|}{C}{-}CCl{=}\overset{|}{C}H \end{array}$$

L'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique fournit le sel double :

$$C^{10}H^5Cl^2.AzH^2.HCl+SnCl^2,$$

cristallisé en aiguilles blanches, que l'eau bouillante décompose. Il contient :

	Calculé.		Trouvé.	
Chlore total.....	40,57	40,27	40,03	
Chlore extra-radial.	24,33	»	»	24,03

Après la précipitation de l'étain par H^2S, on obtient le *chlorhydrate* $C^{10}H^5Cl^2AzH^2.HCl$, qui cristallise en aiguilles incolores et anhydres. Il contient 42,86 % Cl, au lieu de 43,18.

Le *sulfate* $\left.\begin{matrix} C^{10}H^5Cl^2AzH^3O \\ HO \end{matrix}\right\} SO^2$ forme un amas d'aiguilles entrelacées, aisément solubles dans l'eau bouillante. L'analyse a indiqué 10,21 % S, au lieu de 10,32.

Le *chloroplatinate* est un précipité composé d'aiguilles minces et jaunes, renfermant

$$2[C^{10}H^5Cl^2AzH^2HCl]PtCl^4+2H^2O.$$

Trouvé : 22,48-22,89 % Pt, au lieu de 22,63.

La *base libre* $C^{10}H^5Cl^2AzH^2$ est un précipité blanc qui cristallise dans l'alcool en aiguilles molles et blanches, fusibles à 104°. Distillée sur la chaux, elle donne une huile ayant l'odeur de naphthylamine α, fait qui s'accorde avec la formule ci-dessus.

b) $C^{10}H^4Cl^2(AzO^2)^2$. — Il a été obtenu par l'action de l'acide azotique (1,48) sur la naphtaline dichlorée dissoute dans l'acide acétique. Par des cristallisations réitérées, on obtient un produit fusible à 158°, cristallisé en aiguilles allongées, jaunes, difficilement solubles dans l'alcool, plus solubles dans l'acide acétique. L'analyse a donné : 24,96 % Cl et 9,86 % Az, au lieu de 24,71 et 9,76.

5. *Naphtaline γ dichlorée* $C^{10}H^6Cl^2$. — Point de fusion : 107° (Atterberg, Cleve).

Dérivés nitrés : *a*) $C^{10}H^5Cl^2AzO^2$. — Point de fusion : 142° (Atterberg).

b) $C^{10}H^4Cl^2(AzO^2)^2$. — Point de fusion : 246° (Atterberg).

6. *Naphtaline δ dichlorée* $C^{10}H^6Cl^2$. — Point de fusion : 114° (Cleve).

7. *Naphtaline ε dichlorée* $C^{10}H^6Cl^2$. — Point de fusion : 135° (Cleve).

8. *Naphtaline ζ dichlorée* $C^{10}H^6Cl^2$. — Point de fusion : 83° (Atterberg).

9. *Naphtaline η dichlorée* $C^{10}H^6Cl^2$. — Point de fusion : 48° (Cleve).

10. *Naphtaline α trichlorée* $C^{10}H^5Cl^3$. — Point de fusion : 128-130° (Faust et Saame); 131°,5 (Widman). Obtenue par l'action de la potasse alcoolique sur le tétrachlorure de naphtaline α monochlorée. Chauffé à 200°, avec de l'acide azotique, il donne l'acide trichlorophtalique nitré $C^6Cl^3AzO^2(CO^2H)^2$, contenant 33,33 % Cl, au lieu de 33,86. L'anhydride de cet acide fond à 107°. Il résulte de ce fait que tous les atomes Cl doivent se trouver dans la même chaîne benzolique, probablement d'après la formule

$$\begin{array}{l} CH = CH\text{-}C\text{-}CCl = CCl \\ \dot{C}H = CH\text{-}\overset{\|}{C}\text{-}CH = \dot{C}Cl \end{array}$$

11. *Naphtaline β trichlorée* $C^{10}H^5Cl^3$. — Point de fusion : 90° (Atterberg).

12. *Naphtaline γ trichlorée* $C^{10}H^5Cl^3$. — Point de fusion : 103° (Atterberg).

13. *Naphtaline δ trichlorée* $C^{10}H^5Cl^3$. — Point de fusion : 131° (Atterberg). L'auteur l'a obtenue par l'action de PCl^5 sur la naphtaline β dichlorée nitrée. Elle contient 45,22 % Cl, au lieu de 46,00. Constitution :

$$\begin{array}{l} CH = CCl\text{-}C\text{-}CCl = CH \\ \dot{C}H = CH\text{-}\overset{\|}{C}\text{-}CCl = \dot{C}H \end{array}$$

14. *Naphtaline α tétrachlorée* $C^{10}H^4Cl^4$. — Elle a été obtenue : 1° par le tétrachlorure de naphtaline α dichlorée et la potasse alcoolique; 2° par le tétrachlorure de naphtaline β dichlorée; 3° par le dichlorure de naphtaline β trichlorée.

	Trouvé.			Calculé.
	1	2	3	
C.....	»	»	45,33	45,11
H.....	»	»	1,68	1,50
Cl.....	53,21	53,38	—	53,38

Aiguilles allongées, fusibles à 130°. Oxydée par l'acide azo-

tique, elle fournit de l'*acide phtalique dichloré* $C^6H^2Cl^2(CO^2H)^2$. C'est une une masse cristalline formée de petites aiguilles. Cet acide a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	41,47	40,85
H.....	2,10	1,70
Cl.....	29,98	30,22

L'anhydride $C^6H^2Cl^2(CO)^2O$ forme des aiguilles allongées, fusibles à 185°. Il a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	44,88	44,24
H.....	1,42	0,85

15. *Naphtaline β tétrachlorée* $C^{10}H^4Cl^4$. — Point de fusion : 194° (Atterberg).

16. *Naphtaline γ tétrachlorée* $C^{10}H^4Cl^4$. — Obtenue par l'action de la potasse alcoolique sur le tétrachlorure de naphtaline α dichlorée *B*. Aiguilles nacrées, aplaties, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, plus solubles dans la benzine. Point de fusion : 176°.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	45,86	45,11
H..... ..	2,07	1,51
Cl.....	52,84	53,38

17. *Naphtatine δ tétrachlorée* $C^{10}H^4Cl^4$. — Elle a été obtenue par M. Atterberg et par M. Widman en traitant le dichlorure de naphtaline α trichlorée par la potasse caustique. Aiguilles flexibles, peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans le toluène. Point de fusion : 141°.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	45,27	45,11
H.....	1,80	1,50
Cl.....	54,02	53,39

La dinaphtaline heptachlorée de MM. Faust et Saame n'est probablement pas une combinaison définie. L'auteur a obtenu d'après le procédé de MM. Faust et Saame un produit fondant d'abord à 90° et qui, après des cristallisations 70 fois répétées, a donné une combinaison fusible à 164° et une autre à 70°.

18. *Naphtaline pentachlorée* $C^{10}H^3Cl^5$. — Point de fusion : 168°,5 (Græbe).

19. *Naphtaline perchlorée* $C^{10}Cl^8$. — Point de fusion : 203° (Ruoff) ; 135° (Berthelot et Jungfleisch).

Sur les dérivés de la naphtaline γ dichlorée, par MM. Atterberg et O. Widmann (1).

Tétrachlorure de naphtaline γ dichlorée $C^{10}H^6Cl^2.Cl^4$. — On l'obtient par l'action du chlore sur la solution de naphtaline γ dichlorée (point de fusion : 107°) dans le chloroforme. Prismes assez volumineux, fusibles à 85°, très-solubles dans l'alcool chaud. Il donne la naphtaline δ tétrachlorée, soit par la distillation, soit par l'action de la potasse alcoolique.

	Trouvé.	Calculé.
C	35,80	35,40
H	2,15	1,77
Cl	62,85	62,83

En même temps que ce tétrachlorure, on obtient le dichlorure de naphtaline α dichlorée (*Voyez* le Mémoire précédent, n° 8).

La naphtaline δ tétrachlorée (point de fusion : 141° ; *voyez* le Mémoire précédent, n° 17) donne avec l'acide azotique fumant un dérivé mononitré $C^{10}H^3Cl^4AzO^2$, qui cristallise de sa solution dans un mélange d'alcool et de toluène en tables rhombiques, assez volumineuses, de couleur jaune, peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans un mélange d'alcool et de toluène. Point de fusion : 154-155°.

	Trouvé.	Calculé.
C	38,86	38,59
H	1,46	0,96
Cl	45,81	45,66
Az	4,11	4,50

Par l'action de PCl^5 sur ce dérivé nitré, on obtient la *naphtaline β pentachlorée* $C^{10}H^3Cl^5$, qui cristallise en tables blanchâtres, très-peu solubles dans l'alcool, fusibles à 177°. Par l'action de l'acide azotique fort, on n'obtient aucun dérivé nitré, mais seulement l'acide phtalique trichloré et un corps qui paraît être une quinone. L'analyse a donné :

	Trouvé.	$C^{10}H^3Cl^5$
C	40,06	39,93
H	1,52	1,00
Cl	59,11	59,07

(1) *Nova Acta Soc. scien.*, Upsal, 1877.

L'*acide phtalique trichloré* $C^6HCl^3(CO^2H)^2$ forme une masse cristalline d'un blanc jaunâtre.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	35,96	35,62
H.....	1,60	1,11
Cl....	39,65	39,52

Chauffé, cet acide fournit l'anhydride phtalique trichloré en aiguilles allongées, fusibles à 157°.

La naphtaline γ dichlorée dinitrée (point de fusion : 246° ; Atterberg) donne, par l'action de PCl^5, la *naphtaline α tétrachlorée* $C^{10}H^4Cl^4$, qui cristallise dans un mélange d'alcool et de toluène en aiguilles blanches et allongées, fusibles à 180°, peu solubles dans l'alcool.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	45,23	45,11
H.....	1,87	1,50
Cl.....	53,40	53,39

Sur quelques dérivés bromés de la naphtaline, par M. S. JOLIN (1).

Par l'action du brome sur la naphtaline et sur la naphtaline α monobromée, l'auteur a obtenu en grande quantité la naphtaline dibromée, fusible à 81°. L'eau-mère alcoolique, d'où cette naphtaline dibromée s'est déposée, en renferme une autre, fusible à 60,5-61°, que l'auteur n'a obtenue qu'en petite quantité et après de nombreuses cristallisations (60 à 70). Ce corps forme des petites aiguilles blanches; son analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	41,41	41,96
H.....	2,19	2,10

L'auteur désigne par α le composé $C^{10}H^6Br^2$, fusible à 60,5-61° et par β celui qui fond à 81°.

Par l'action de PCl^5 sur la napthaline dinitrée α (point de fusion : 217°), l'auteur a obtenu la *naphtaline γ dibromée*, qui cristallise dans l'acide acétique en écailles brillantes, fusibles à 128°.

	Trouvé.	Calculé.
C...	42,24	41,96
H..	2,34	2,10
Br.....	53,57	55,91

1) *Nova Acta soc. sci.*, Upsal, 1877.

Son mode de formation indique que cette modification (γ) correspond à la naphtaline dichlorée fusible à 107°.

$$\begin{array}{l} CH = CH\text{-}C\text{-}CBr = CH \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ CH = CBr\text{-}C\text{-}CH = CH \end{array}$$

Il est possible que cette modification ait été obtenue par MM. Darmstædter et Wichelhaus (1), par l'action du brome sur l'acide naphtylsulfureux α. Ces auteurs indiquent le point de fusion 126-127°.

L'acide azotique (densité 1,4), en agissant sur la naphtaline α monobromée, fournit une huile lourde qui se solidifie après quelques jours. Par des cristallisations dans l'alcool, on obtient des aiguilles jaunes, qui fondent à 85°. C'est la *naphtaline monobromée mononitrée* $C^{10}H^6BrAzO^2$. Son analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	48,02	47,62
H	2,96	2,38
Br	32,74	31,75
Az	5,66	5,55

Chauffé avec PBr^5, ce corps donne la naphtaline β dibromée, fusible à 80,5-81°.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	42,39	41,96
H	2,34	2,10

La naphtaline β dibromée (point de fusion : 81°) donne à froid, avec l'acide azotique (1,4 de densité), un dérivé mononitré, cristallisant en aiguilles jaunes; point de fusion : 116°,5. Son analyse a fourni les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	36,49	36,25
H	2,06	1,51
Br	47,72	48,34
Az	4,11	4,23

Par l'action de PBr^5 sur ce corps, on obtient la *naphtaline β tribromée* $C^{10}H^5Br^3$. Ce corps cristallise l'alcool en aiguilles allongées et flexibles, très-solubles dans l'alcool. Point de fusion : 85°.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	32,69	32,87
H	1,66	1,37
Br.....	65,51	65,76

(1) *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CLII, p. 304.

Transformation de l'acide naphthionique en $C^{10}H^6Br^2$. — L'auteur a traité l'acide naphthionique par l'acide nitreux et a obtenu ainsi l'acide diazonaphthionique, décrit par M. Cleve. Par l'action de HBr sur l'acide diazoté et distillation du sel potassique de l'acide bromo-naphtylsulfureux avec PBr^5, il a obtenu le composé $C^{10}H^6Br^2\beta$, fusible à 80°,5-81°. L'analyse a indiqué 55,41 % Br, au lieu de 55,94. Il est ainsi prouvé que ce $C^{10}H^6Br^2\beta$ correspond à $C^{10}H^6Cl^2\beta$ (point de fusion : 67-68°), que M. Cleve a obtenu d'une manière analogue.

Par l'action de PCl^5 sur le sel potassique de l'acide bromo-naphtylsulfureux, l'auteur a obtenu le corps $C^{10}H^6Cl^2$ (point de fusion : 67°), et non pas $C^{10}H^6ClBr$, dont on pourrait attendre la formation.

L'*acide naphtylsulfureux α bromé* a été obtenu par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la naphtaline α bromée. Son *chlorure* $C^{10}H^6BrSO^2Cl$ cristallise dans la benzine en prismes bien formés, fusibles à 86-87°. L'*amide* $C^{10}H^6BrSO^2AzH^2$ forme une masse blanche fusible à 190°, soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante. Elle a donné à l'analyse 42,18 % C et 5,55 % Az, au lieu de 41,96 et 4,90. Le *bromure* $C^{10}H^6BrSO^2Br$ se forme par l'action de PBr^5 sur le sel potassique et forme, après des cristallisations dans l'éther et la benzine, des tables rhombiques, fusibles à 114°,5. L'analyse a donné 45,96 % Br, au lieu de 45,71. Par l'action de PBr^5 sur ce bromure, l'auteur a obtenu $C^{10}H^6Br^2$, fusible à 80°,5.

	Calculé.	Trouvé.
C.....	41,96	41,82
H.....	2,10	2,47
Br	55,94	55,17

L'auteur a obtenu une fois, par l'action de PBr^5 sur le sel potassique de l'acide sulfoconjugué de la naphtaline monobromée α, une naphtaline dibromée fusible à 159°,5 (Br trouvé = 53,55, calculé = 55,96), d'où il conclut qu'il se forme probablement deux acides isomériques par l'action de l'acide sulfurique sur $C^{10}H^6Br^2$. L'auteur désigne cette modification par ε.

Lorsqu'on traite l'*acide naphtylsulfureux* α par une molécule de brome, on obtient l'acide monobromé, en même temps qu'une huile et le dérivé bromé cristallin $C^{10}H^6Br^2$, que l'auteur n'a pu purifier, faute de matière.

Le *chlorure de l'acide* $C^{10}H^6BrSO^2Cl$ cristallise dans la benzine et dans l'éther en prismes incolores, bien formés; point de fusion : 90°. L'*amide* forme des aiguilles fusibles à 205° (environ) et contient 5,15 % Az, au lieu de 4,90.

Le sel potassique de l'acide monobromé a donné, avec un excès de PBr^5, la naphtaline γ dibromée fusible à 129° (Trouvé : Br=55,64, au lieu de 55,94).

L'*acide naphtylsulfureux* β donne avec 1 molécule Br^2, toujours comme produit principal, un acide *dibromé*; sous la forme d'une masse cristalline soluble. Le *chlorure de l'acide dibromé* $C^{10}H^5Br^2SO^2Cl$, cristallise en aiguilles fusibles à 108-109°, dont l'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	30,55	31,21
H.....	1,77	1,30
Cl, Br.....	50,41	50,85

L'*amide* $C^{10}H^5Br^2SO^2AzH^2$ forme des croûtes blanches, composées de petits cristaux, mal formés, fusibles à 237-238°. Il contient 44,67 % Br, au lieu de 43,84.

Le sel potassique de l'acide dibromé donne, par l'action de PBr^5, la *naphtaline* γ *tribromée*, qui cristallise en aiguilles courtes et fragiles, fusibles à 86°,5.

	Calculé.	Trouvé.
C.....	32,87	33,64
H.....	1,37	1,53
Br.....	65,76	65,31

L'acide $C^{10}H^6(SO^3H)^2\alpha$ (*Ebert* et *Merz*) donne, lorsqu'on traite son sel potassique par PBr^5, la *napthaline* δ *dibromée*, cristallisant en tables minces, bien formées, qui fondent à 140°,5 et qui contiennent :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	41,99	41,96
H.....	2,73	2,10
Br.....	55,57	55,94

Les naphtalines dibromées actuellement connues, comparées aux naphtalines dichlorées correspondantes, sont les suivantes :

	$C^{10}H^6Br^2$	$C^{10}H^6Cl^2$	Différence.
α point de fusion	60°,5-61°	35°-36°	25°,5-25°
β »	80°,5-81°	68°	12°,5-13°

		$C^{10}H^{6}Br^{2}$	$C^{10}H^{6}Cl^{2}$	Différence.
γ	point de fusion	107°	129°	22°
δ	»	140°,5	114°	26°5
ε	»	159°5 (?)	135° (?)	29°,5

La modification que MM. Darmstädter et Wichelhaus ont obtenue, par l'action du brome sur l'acide naphtylsulfureux α, et qui fond à 76-77°, correspond probablement à la naphtaline dichlorée η (point de fusion : 48°), la différence étant de 28-29°. L'auteur la désigne par η.

Expériences relatives à la formation de l'outremer artificiel : par MM. J.-F. PLICQUE.

En présentant à la Société chimique les résultats de mes premières recherches sur l'outremer, je ne résumerai pas les nombreux travaux qui ont été publiés sur cette question. Depuis la remarquable découverte faite par J.-B. Guimet en 1828, on a donné bien des hypothèses sur la constitution chimique de ce composé. On a même proposé plusieurs formules, mais la plupart des théories qui ont été faites sur l'outremer reposent sur des analyses exécutées avec différents produits obtenus dans l'industrie.

La composition centésimale des matières réagissantes est toujours rigoureusement déterminée. Mais comme, pendant cette fabrication, une partie seulement des composants sert à produire le bleu, tandis que l'autre donne des produits solubles (sulfure de sodium, sulfate de soude, etc., etc.), éliminés ultérieurement par le lavage, comme d'un autre côté les proportions de silice et d'alumine peuvent varier dans les mélanges sans que la couleur bleue proprement dite soit sensiblement altérée, les facteurs qui dérivent de l'analyse sont tellement complexes qu'il devient très-difficile d'en déduire une formule rationnelle.

Après avoir étudié les différents procédés connus aujourd'hui en France et à l'étranger, et après avoir remarqué combien les réactions qui s'opèrent dans les fours semblent multiples et difficiles à définir, j'ai essayé de réaliser la synthèse de l'outremer par une méthode de laboratoire qui me plaçait dans des conditions bien différentes de la méthode industrielle et me permettait

d'employer à la formation du bleu des matières (silice alumine, soude et soufre) chimiquement pures.

En cherchant dans quel rapport, la silice, l'alumine et la soude peuvent se combiner, je remarquai que le silico-aluminate de soude insoluble, obtenu par M. Henri Sainte-Claire Deville, et étudié depuis par M. H. Le Chatelier (1), présentait les mêmes proportions de silice et d'alumine que les mélanges employés dans certaines usines pour produire l'outremer bleu.

Ce silico-aluminate de soude, qui se précipite lorsqu'on traite une solution de silicate de soude par une liqueur d'aluminate de soude, présente la composition suivante :

		Rapports de O.
Silice	44,6	6
Alumine	26,4	3
Soude	16,3	1
Eau	12,7	3
	100,0	

Ce précipité est complétement insoluble dans la soude qui devient libre par double décomposition. Mais si on le lave à l'eau distillée, il abandonne par dialyse une certaine quantité d'alcali, et les rapports de l'oxygène de la soude à l'oxygène de la silice ne sont plus dans la proportion de 6 à 1.

M'inspirant des nombreux travaux qui ont été publiés sur l'outremer, et guidé surtout par la remarquable expérience de M. Schutzenberger qui a démontré que cette couleur bleue, en se décomposant par les acides, donne de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux, j'ai fait réagir ces deux gaz sur le silico-aluminate de soude dont la composition est parfaitement définie. J'ai remplacé aussi l'hydrogène sulfuré par le sulfure de carbone, et en opérant pendant plusieurs jours à la température de 700 à 800°, je pensais obtenir l'outremer cristallisé signalé à l'Exposition de Vienne, par MM. Grunzweig et R. Hoffmann (2). Le silicate de soude préparé avec des produits purs et l'aluminate de soude également pur étaient mélangés en solutions équivalentes : le produit que j'obtenais, après avoir recueilli le précipité sur de l'amiante et l'avoir desséché rapidement à 110°, contenait toujours un excès de soude.

(1) *Comptes rendus*, 1874, t. LXXVIII, p. 1046.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 89.

Ce corps présentait la composition suivante :

	I	II
Silice.....	31,105	31,150
Alumine.....	18,402	18,410
Soude	29,367	29,359
Eau	20,750	20,749
	99,621	99,668

On peut remarquer que les proportions de silice et d'alumine correspondent sensiblement à celles du silico-aluminate de soude de M. Henri Sainte-Claire Deville. La matière que j'ai employée pour mes expériences renfermait donc 60.86 % de silico-aluminate de soude, dans lesquel les rapports de l'oxygène sont 6, 3, 1. Ce composé contenait de plus 18,01 de soude et 20,75 d'eau.

100 de ce silico-aliminate de soude ($3SiO^2Al^2O^3NaOHO$)+$NaOHO$, chauffés pendant 90 heures dans la vapeur de sulfure de carbone, m'ont donné 96,840 d'un produit sulfuré, d'un blanc légèrement jaune, et qui, exposé à l'air humide, absorbait l'oxygène avec rapidité en devenant bleuâtre ; il se dégageait en même temps de l'hydrogène sulfuré. Ces 96,840 de produit, chauffés pendant 10 heures dans l'acide sulfureux jusqu'à ce que le poids fût constant, m'ont donné 107,6 de bleu d'outremer.

L'acide sulfureux était absorbé en très-grande quantité et il s'est dégagé pendant cette seconde phase des opérations une très-forte proportion de soufre qui s'est déposé dans les parties froides du tube de porcelaine.

Le bleu ainsi obtenu à une température d'environ 750° ne contenait pas de soufre libre, mais il renfermait 41,3 de sulfate, qui ont pu être éliminés par un lavage à l'eau bouillante. On n'a pas pu constater de sulfure de sodium soluble.

Cet outremer, lavé soigneusement à l'eau distillée, était d'un bleu pur assez foncé, mais ne présentant pas les tons violets recherchés aujourd'hui dans les outremers du commerce.

L'analyse de ce bleu m'a donné les résultats suivants :

Silice....	46,810	$3SiO^2$
Alumine..	27,702	Al^2O^3
Soude.....	17,280	NaO
Soufre.....	5,217	»
Oxygène par différence.....	2,991	»
	100,000	

En examinant ces chiffres, on voit que la silice, l'alumine et la soude trouvées dans ce bleu sont encore dans le même rapport que dans le silico-aluminate de soude insoluble.

La soude en excès, contenue dans le précipité que j'ai employé, a été transformée intégralement en sulfate de soude.

Comme je n'ai pas obtenu l'outremer cristallisé, je ne puis assigner avec ces données une formule à ce composé, mais on peut conclure de mes expériences :

1° Que, contrairement aux assertions de quelques auteurs allemands, l'outremer ne contient pas d'azote.

2° L'outremer bleu, proprement dit, est formé par un composé oxygéné du soufre, et il est probable que ce composé est fixé et sur le sodium et sur l'aluminium.

En effet, pendant la première période des opérations, passage du sulfure de carbone, le soufre s'est substitué à une partie de l'oxygène dans la molécule de silico-aluminate de soude, et dans la soude en excès, il a remplacé complétement l'oxygène. L'acide sulfureux, réagissant à son tour sur ce premier composé, s'est substitué à une partie du soufre de la molécule de silico-aluminate de sodium sulfuré, et, détruisant le sulfure de sodium qui n'était pas lié chimiquement à la silice et à l'alumine, en a fait du sulfate de soude, en vertu de l'équation suivante :

$$NaS+2SO^2=NaO.SO^3+2S.$$

L'outremer bleu en suspension dans l'eau, traité par le chlore à froid, se décompose complétement, et le soufre est transformé en acide sulfurique.

Pour obtenir les résultats que je viens de signaler, il est nécessaire de maintenir la matière à 750° dans la vapeur de sulfure de carbone pendant plusieurs jours. Si on élève la température à 1000°, on obtient dans les mêmes conditions d'expériences (CS^2+SO^2) un produit noir, aggloméré, qui, traité par l'eau, dégage de l'hydrogène sulfuré et se transforme en bleu d'outremer. Ce produit contient évidemment le sulfure d'aluminium décomposable de M. Fremy, et cette expérience permet de supposer qu'une partie du soufre peut se trouver dans l'outremer à l'état d'oxysulfure d'aluminium.

Il est indispensable d'opérer à la température du rouge sombre; à une température plus basse, on sulfure bien le silico-aliminate de soude, mais la silice et l'alumine ne sont pas combinées

à ce sulfure de sodium et l'acide sulfureux ne donne qu'un produit blanc contenant du sulfate de soude.

En faisant varier les conditions de température, en prolongeant l'expérience, on pourra sans doute fixer le maximum de soufre et obtenir un outremer type analogue au lapis-lazuli.

En remplaçant l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène sélénié et l'acide sulfureux par l'acide sélénieux, j'ai obtenu un produit rouge analogue au bleu.

Le tellure que nous avons essayé en 1875 à l'usine de Fleurieu-sur-Saône nous a donné un produit jaune.

Cette idée de faire réagir le sélénium à la place du soufre dans les mélanges industriels, m'était venue pendant mon séjour à l'usine de M. Émile Guimet; j'ai depuis trouvé préférable d'opérer par la méthode que j'ai indiquée dans ce mémoire, mais je dois citer les expériences de M. Th. Morel, un des chimistes de M. Guimet, qui, en opérant avec des kaolins et des carbonates de soude et en substituant dans les proportions industrielles, le sélénium et le tellure au soufre, a obtenu les outremers correspondants. L'étude que j'ai faite de ces composés est du reste encore très-imparfaite.

Ce travail, conçu en 1875, et commencé chez M. Émile Guimet, à Fleurieu-sur-Saône, a été continué à Paris, d'après les observations faites à son usine et en partie à ses frais. Je me fais un devoir de signaler à la Société chimique cette collaboration d'un de ses membres, car le fils de l'auteur de la synthèse industrielle de l'outremer m'a aidé puissamment dans ces recherches.

Nouveau mode d'extraction de la résine de scammonée : par M. Emile PERRET.

La scammonée que nous recevons dans le commerce, contient depuis 40 à 25 % de matières étrangères : chaux, sable, alumine (argile), combinées avec la matière colorante.

Pour l'usage pharmaceutique, on est obligé d'en extraire la résine pure par un procédé inscrit au codex, qui est long et coûteux.

J'ai cherché, il y a longtemps déjà, à substituer à ce procédé, un *modus faciendi* plus rationnel et plus rapide ; et j'ai été assez heureux pour reconnaître que la matière colorante consistait pres-

ie entièrement en une combinaison avec l'alumine et avec la iaux, que l'on pouvait transformer facilement en une laque in-luble dans l'alcool par l'adjonction d'un peu d'acide sulfuri-ie.

Je traite donc ma scammonée brute et pulvérisée, par de l'al-ol bouillant, jusqu'à épuisement.

Les liqueurs noires, épaisses, résineuses et *alcalines* au papier, nt saturées exactement par quelques gouttes d'acide sulfu-ique, immédiatement, la liqueur se trouble, la laque colorée se ine, et la liqueur surnageante est décolorée: le tout est l'affaire quelques minutes.

La filtration se fait très-bien, la liqueur est alors distillée pour irer l'alcool, et le résidu de résine pure est soumis, sur un in de sable, à la dessiccation, qui a lieu très-vite si l'on a soin porter peu à peu la température à 104°.

La scammonée perd ses dernières traces d'humidité et d'alcool, is est coulée ensuite sur du marbre et soumise à la pulvérisa-n après réfroidissement.

Ce procédé, plus long à décrire qu'à exécuter, donne une résine es-pure, blanche, très-sèche, et offre de grands avantages sur lui du codex, surtout sous le rapport du rendement et de l'exé-ition.

Comme ce produit prend toujours plus d'importance, je crois ester dans l'idée qui régit la Société en lui communiquant ce pro-édé, d'autant plus que la réaction qui y préside appartient en ropre au domaine de la chimie appliquée.

Préparation de l'hydrogène pur; par MM. Eug. VARENNE et Em. HEBRÉ.

M. Eug. Schobig donne, pour la purification de l'hydrogène nployé dans les opérations analytiques, un procédé rapide et ommode. Il suffit de faire barbotter l'hydrogène dans une solu-ion de permanganate de potasse. Ce procédé est assez coûteux orsqu'il s'agit d'opérer sur des volumes de gaz un peu considé-ables ; nous en avons cherché un semblable qui, tout en four-nissant des résultats aussi satisfaisants, fût en même temps moins onéreux. Le procédé auquel nous nous sommes arrêtés, repose

sur l'emploi du bichromate de potasse. On prépare la dissolutio suivante :

Bichromate de potasse.	100	grammes
Eau.	1000	—
Acide sulfurique concentré . .	50	—

Ce procédé nous a permis de séparer l'hydrogène pur d'un m lange très-complexe. En effet, nous avons préparé un mélan d'hydrogènes arsénié, sulfuré, antimonié, carburé, silicié, da des proportions telles qu'elles ne se présentent jamais dans pratique; le gaz s'est parfaitement purifié après avoir barbot sous une pression de 20 centimètres dans la dissolution de bichr mate. Un lavage à la potasse est indispensable pour absorber l' cide carbonique qui peut être mélangé à l'hydrogène, ou q prend naissance par l'oxydation du carbone de l'hydrogène ca boné. Le gaz d'éclairage, en passant dans le bichromate de p tasse, s'y dépouille de son carbone aussi bien que dans le perma ganate.

Comme on le voit, le bichromate de potasse peut remplacer l permanganate avec avantage au point de vue économique et il n paraît pas lui être inférieur au point de vue de la purification.

Des bois tannants et en particulier du Quebracho aspidosperm application du même bois à la teinture ; par M. J. ARNAUDON.

L'idée d'employer les bois au tannage des peaux n'est pas no velle (1). Cependant, on peut dire que ce n'est que dans ces de niers temps que l'on a pu l'appliquer sur une large échelle da les tanneries des deux continents. Des expériences particulière nous démontrèrent que la plupart des plantes fournissant de écorces tannantes contiennent aussi, à une certaine phase de le développement, du tannin utilisable au tannage des peaux.

En général, on peut dire que les plantes dont le bois peut s conserver dans les terrains humides, en n'éprouvant qu'une alt

(1) L'emploi du bois de châtaignier et de chêne au tannage remonte a moins au XVIIe siècle. Buffon en parle dans ses écrits vers 1740; et en 16 la Société d'encouragement des arts de Londres décerne un prix de 100 livr sterling pour l'application pratique de la sciure de chêne. Enfin Leuch en 1829, dit que le bois et l'écorce de châtaignier contiennent plus de tann que ceux de chêne et peuvent les remplacer.

ration lente, renferment, dans le bois même, du tannin associé ou non à des matières résineuses.

Outre les bois des plantes indigènes, comme le chêne, l'aulne, le châtaignier, nous devons ranger plusieurs bois exotiques, notamment le quebracho (1) (*aspidosperma quebracho* et *oleracea*), de la famille des apocinées, que l'on voyait à l'Exposition de Vienne, parmi les produits présentés par les différentes républiques sud-américaines et centrales, par l'empire du Brésil et les Guyanes.

Le quebracho était à peu près inconnu en Europe avant l'Exposition de Paris de 1855. Il résultait cependant des notices qui nous avaient été données à cette époque par M. Laplace, consul général du Paraguay à Paris, que le quebracho était considéré dans le pays comme un des meilleurs bois d'ébénisterie et de construction, ainsi les pesants balcons ou terrasses, si usités dans l'Amérique méridionale, étaient soutenus par des poutres de quebracho. Sa ténacité et sa dureté le faisaient souvent employer à la place du fer, par exemple, pour les essieux de voitures, les cylindres pour écraser les cannes à sucre; on l'employait encore à faire les pilotis dans les travaux de fortification.

Au Paraguay, on employait depuis longtemps l'écorce de quebracho pour teindre les étoffes en couleurs brunes. Aucune indication cependant n'était donnée pouvant laisser supposer l'usage du bois comme matière tinctoriale et tannante à l'époque de la première Exposition universelle de Paris.

Ayant été chargé d'examiner les divers produits naturels du Paraguay qui pouvaient présenter quelque application à la teinture et au tannage, nous avons entrepris des recherches sur différentes sortes de feuilles, fruits, bois. Parmi ces derniers se trouvaient les bois dits *Natare amarante* ou *palo morada*, le *catayba* et le *quebracho*.

Les résultats de nos expériences nous démontrèrent que ce dernier contenait une matière colorable pouvant se transformer en matière colorante jaune orangée sous l'influence de la lumière et de l'air agissant d'une manière simultanée ; qu'il était possible d'obtenir de ce bois même une matière colorante jaune très-belle,

(1) Le nom de *quebracho* signifie *casse-hache*, à cause de l'extrême dureté et de la structure de ce bois qui se présente en faisceaux de fibres, de direction contraire, se croisant entre elles comme des coins, à la manière du santal.

pouvant se fixer sur les étoffes en un jaune des plus francs que l'on connaisse, tel qu'il a pu être rapporté au jaune type du premier cercle chromatique de M. Chevreul.

Dans nos essais de 1857, nous avons caractérisé le tannin qui est associé à la matière colorante du quebracho et qui sert à tanner les peaux ou à teindre en noir les étoffes (1).

Aux expositions qui suivirent celle de 1855, c'est-à-dire celle de 1865 de Londres, et la deuxième de Paris, puis encore à Vienne, en 1873, nous avons retrouvé ce bois ; de plus, à celle de 1867, on pouvait voir des cuirs tannés avec le bois de quebracho présenté par M. Bletscher, lequel a le mérite d'avoir introduit dans la pratique la matière que nous avions étudiée dix années auparavant.

Parmi les produits envoyés à l'Exposition universelle de Vienne, en particulier, par le Texas, on voyait aussi un autre bois tannant, le *muskito* ou *mezquit*, arbre qui paraît être compris dans la famille des légumineuses, probablement le *Prosopis glandulosa*. Le *Tornillo* de la Sonora du Mexique, le *Screw beans* des Anglais, sont peut-être la même plante.

Le *Maclura aurantiaco*, ou oranger des Osages, plante qui est depuis longtemps acclimatée dans notre pays et que nous-même avons cultivée près de Cirie et Turin, fournit un bois contenant du tannin.

(1) Laissant de côté les caractères chimiques et physiques du quebracho qui se trouvent dans la notice que j'ai publiée dans le *Technologiste*, je me limiterai à dire que pour teindre en jaune avec ce bois, je me suis servi d'une dissolution d'étain faite avec de l'étain dissous dans l'acide nitrique et le sel ammoniac; dissolution à laquelle j'ai ajouté du bitartrate de potasse pour mordancer la laine.

Je rappellerai les conditions dans lesquelles il faut teindre pour obtenir les meilleurs résultats.

a) Se servir d'un bois qui ait été le moins possible exposé à l'air et à la lumière, agents qui ont pour effet de développer la matière rouge au lieu de la matière jaune.

b) Éviter la température au-dessus de 80°.

c) Éviter la présence de l'acide libre dans le bain.

d) Teindre en présence d'un excès de matière colorante placée dans un sac de toile.

e) Les mordants d'alumine ne donnent pas de couleurs nourries et fraîches.

f) Le bichlorure et surtout la composition d'étain donnée plus haut sont les meilleurs mordants pour la matière colorante jaune du quebracho.

g) La laine, comparativement au coton et à la soie, est l'étoffe qui a le plus d'aptitude à se teindre avec le jaune du quebracho.

Dès l'année 1855, nous avons signalé une certaine quantité de tannin dans les bois d'Eucaliptus qui nous avaient été donnés par sir Mac Arthur, commissaire de l'Australie à la première Exposition de Paris.

Le bois du *Rhus oxyacanthoïdes* est aussi employé par les Arabes pour tanner les peaux et pour la teinture des étoffes.

Ces différentes sortes de bois tannants figuraient dans notre collection à l'Exposition de Vienne, et se trouvent actuellement au musée de Turin.

Revue des brevets français.

113748. — *Procédé de teinture propre au traitement de certaines matières filamenteuses, brutes ou travaillées.* — LAMBOTTE, Tourcoing (Nord); 20 juillet.

Le procédé repose sur ce fait, observé par l'auteur du brevet, que les acétates alcalins en solution aqueuse agissent sur les racines, les feuilles ou autres parties des plantes pour leur enlever leur matière colorante, ou bien donnent naissance à celles-ci. La fixation des couleurs contenues dans la solution a lieu par l'intervention de mordants alumineux, notamment les aluminates de soude et de potasse. Les teintures obtenues (du blanc au noir) sont bon teint, à l'épreuve des acides et des alcalis. On peut économiquement substituer le suint de la laine aux acétates.

113770. — *Procédé de platinage des métaux.* — DODÉ, repr. par Barrault, 17, boulevard Saint-Martin; 17 juillet.

L'inventeur prépare un mélange de 10 kilogrammes de borate de plomb et de 2 kilogrammes d'oxyde de cuivre, puis, au moyen d'une brosse, il en recouvre la pièce à platiner, préalablement séchée et brossée à l'essence de térébenthine; on porte au four. D'autre part, il prépare un mélange de 10 kilogrammes de borate de plomb et de 5 kilogrammes de litharge avec une certaine quantité d'essence de lavande et laisse reposer. Il effectue un troisième mélange de 5 kilogrammes de platine, converti en chlorure, de 2 kilogrammes d'éther et de 15 kilogrammes d'essence de lavande. On laisse évaporer l'éther et on verse ce mélange sur celui de borate de plomb et de litharge. Il suffit de

tremper dans la composition ainsi obtenue la pièce à platiner, préparée comme il a été dit, pour qu'elle se recouvre d'une couche de platine.

113796. — *Perfectionnements aux procédés d'extraction du zinc métallique, de ses minerais et de ses oxydes, et aux fourneaux qui s'y rapportent.* — Clerc, repr. par Armengaud aîné; 19 juillet.

Les principes du brevet sont les suivants :

1° Injection d'un courant d'air surchauffé à travers la charge, minerais, combustible et flux, en forçant les gaz produits à traverser le charbon et, finalement, condensant les vapeurs de zinc à une température inférieure au point de fusion de ce métal.

2° Présence d'un excès de combustible à l'issue du fourneau, pour empêcher l'oxydation des vapeurs de zinc.

3° Lavage des gaz du four par une pluie dans des réservoirs.

4° Le brevet décrit le fourneau basé sur ces principes.

113817. — *Procédé de teinture.* — Robert père, 16, quai National, Puteaux (Seine); 18 juillet, et additions du 1er octobre 1876 et du 22 janvier 1877.

Ce procédé est basé sur l'emploi d'une couleur nouvelle, que l'auteur nomme *anindigotine*, et qui résulte de l'action d'un sel oxydant sur un sel d'aniline en présence d'un mélange de ferrocyanure ou de ferricyanure de potassium, et d'un sel quelconque de fer.

113820. — *Perfectionnements dans la fabrication de la fonte, du fer et de l'acier.* — Stein, repr. par Dumas, 95, boulevard Beaumarchais; 18 juillet.

Le brevet a pour but l'élimination du phosphore et du soufre; le procédé employé repose sur l'intervention du cyanure d'ammonium dans les hauts-fourneaux ou dans les fours; cet agent est obtenu en forçant dans le fourneau un jet de vapeur d'eau et de pétrole ou d'hydrogène carboné; le minerai est additionné en outre de sels de potasse et de minerais titanés.

113824. — *Emploi général du charbon de cornue concassé en poudre dans les piles électriques, mêlé aux sels ou liquides excitateurs.* — Beaufils, 14, rue de la Sorbonne; 20 juillet.

Clichy.— Imprimerie Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnières (1287, 12-7).

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 16 NOVEMBRE 1877.

Présidence de M. Grimaux.

Sont nommés membres non résidants :

MM. Maurice LEPRINCE, pharmacien à Bourges;

E.-J. HALLOCK, préparateur à l'école des mines de New-York;

P. de WILDE, professeur à l'école militaire de l'Université de Bruxelles :

MALLET, professeur à l'Université de Virginie (Etats-Unis).

M. BOUISSY, pharmacien à Gensac, signale une erreur commise sur son nom dans le procès verbal du 15 juin 1877. C'est lui et non M. BOUZIER qui a envoyé à la Société un échantillon de sulfobromure de quinine et de potassium.

La Société reçoit les nos 3 et 4 du *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, mai et août 1877.

Le secrétaire signale dans ce recueil les travaux de M. DÉPIERRE sur l'industrie et sur les falsifications de la garance, un mémoire de M. WITZ sur le noir d'aniline, enfin un procédé industriel de préparation de l'acide perchlorique, par M. PERREY;

Un volume de *Transactions of the American Med. Association.*

M. SILVA annonce avoir obtenu l'isopropylbenzine et la diisopropylbénzine en faisant passer un courant de chlorure d'isopropyle dans la benzine additionnée de chlorure d'aluminium.

L'isopropylbenzine paraît avoir toutes les propriétés du cumène du goudron de houille.

MM. FRIEDEL et CRAFTS indiquent un procédé qui leur a permis de séparer d'une manière plus complète et plus facile l'hexaméthylbenzine, obtenue par l'action du chlorure de méthyle sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium, de la pentaméthylbenzine qui l'accompagne toujours. Cette dernière se dissout dans

l'acide sulfurique concentré et forme avec lui un acide sulfoconjugué. Il n'en est pas de même de l'hexaméthylbenzine, qui ne renferme plus d'hydrogène benzénique et dont les cristaux restent au-dessus de l'acide sulfurique. On les sépare facilement en étendant d'eau et filtrant. Les portions huileuses ne sont pas non plus solubles dans l'acide sulfurique mais on peut les séparer par distillation et par cristallisation.

A l'occasion d'une note publiée par MM. Anschuetz et Schultz, relative à l'action du sodium sur les dérivés bromés de l'aniline, action dans laquelle ces chimistes signalent la formation d'azobenzide. M. Girard fait connaître au nom de M. Caventou et au sien les premiers résultats d'un travail, prêt d'être terminé, sur l'action du potassium et du sodium sur l'aniline et sur ses dérivés alcooliques. Dans cette action, il y a dégagement d'hydrogène et production d'ammoniaque ou d'ammoniaques composées, d'azobenzide et d'hydrocarbures.

Il suffit en effet de jeter quelques fragments de potassium dans l'aniline froide pour constater le dégagement d'ammoniaque ; la chaleur accélère la réaction. Si l'on fait passer les gaz dégagés à travers des boules de Liebig contenant de l'acide chlorhydrique, on obtient du chlorhydrate d'ammoniaque, ou d'une ammoniaque composée si l'on a opéré sur un dérivé alcoolique de l'aniline.

La masse restant dans le ballon est reprise par la benzine, et la solution ainsi obtenue est traitée par un courant de gaz chlorhydrique; l'aniline en excès se précipite sous la forme de chlorhydrate et la solution benzinique distillée laisse déposer, par distillation et refroidissement, des cristaux d'azobenzide. Le chlorhydrate d'aniline qui s'est séparé abandonne, par dissolution dans l'eau, des cristaux d'une base dont les auteurs poursuivent l'étude.

M. Plicque expose ses expériences sur la production artificielle de l'outremer à l'aide du silico-aluminate de soude.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la formation thermique des corps isomères ;
par **M. BERTHELOT.**

1. C'est une question d'une haute importance que celle des changements moléculaires accomplis dans la transformation réciproque

des corps isomères. Le signe et la grandeur des travaux exécutés dans cette transformation sont mesurés par les quantités de chaleur dégagées ou absorbées au moment de son accomplissement. Ces quantités elles-mêmes peuvent être, tantôt déterminées directement, comme dans la transformation du soufre insoluble en soufre amorphe soluble, et de ce dernier en soufre octaédrique (1), ou bien encore dans la transformation de l'amylène en diamylène (2); tantôt déduites par voie indirecte de la connaissance de la chaleur de formation des corps au moyen de leurs éléments, ou de la connaissance des chaleurs dégagées, lorsque les deux corps isomères sont ramenés par une réaction chimique à un état final identique : ainsi qu'il arrive pour l'ozone et l'oxygène ordinaire (3), ou bien encore pour le chloral ordinaire et le chloral insoluble (4).

2. J'ai exécuté depuis quelques années un grand nombre de mesures, dans le dessein de comparer les corps isomères. Je ne veux point revenir aujourd'hui sur les changements isomériques des corps simples (*allotropie*), auxquels se rapportent mes études sur le soufre et sur l'ozone, citées tout à l'heure.

3. *Polymérie.* — Je serai également bref sur les *changements polymériques*, changements qui *représentent une véritable combinaison chimique*, et qui doivent être, à ce titre, *accompagnés, en général, par un dégagement de chaleur;* d'après la théorie (5) que j'ai donnée dans ma *Leçon sur l'Isomérie*, professée devant la Société chimique en 1863 (p. 19, 33, 98). C'est ce que confirment les mesures suivantes, tirées de mes nouvelles expériences :

Formation du diamylène (expérience directe) :

Cal.

$2C^{10}H^{10}=C^{20}H^{20}$. Tous corps liquidés, dégage : +11,3.

Formation de la benzine (6) :

$3C^4H^2=C^{12}H^6$. Tous corps gazeux, dégage : +180.
— Benzine liquide..... — : +187,2.

Formation du chloral insoluble :

$n\,C^4HCl^3O^2=(C^4HCl^3O^2)^n$, dégage : $+8,9\times n$.

(1) Voir ce *Recueil*, t. XIV, p. 106, 1870.
(2) *Ann. de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 306.
(3) *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXVI, p. 56.
(4) *Comptes rendus*, t. XXXV, p. 10.
(5) Voir aussi *Ann. de Chimie et de Phys.*, 4e série, t. VI, p. 356 et 349.
(6) D'après des expériences, en partie inédites, sur les chaleurs de combustion.

En même temps, la densité augmente et la volatilité diminue, comme il arrive, en général, dans la combinaison chimique.

4. *Isomérie avec changement de fonction chimique.*

Tel est, par exemple, le changement de l'éther acétique en acide butyrique. Je n'ai pas fait de nouvelles expériences sur cette transformation; je rappellerai seulement que dans l'ouvrage cité plus haut (*Leçon sur l'Isomérie*, p. 89, 98 et suivantes), j'ai établi les relations suivantes :

Toutes les fois qu'un composé secondaire, c'est-à-dire facilement scindable en deux générateurs plus simples, *se change en un composé unitaire isomérique* (comme il arriverait lors du changement de l'éther acétique en acide butyrique (1), *il y a dégagement de chaleur :*

$C^4H^4(C^4H^4O^4)=C^8H^8O^4$ dégagerait environ $+56^{Cal}$.

De même, le changement de l'éther ordinaire en alcool butyrique :

$C^4H^4(C^4H^6O^2)=C^8H^8(H^2O^2)$ dégagerait environ $+51^{Cal}$.

En même temps le point d'ébullition s'élève et la densité s'accroît, par le fait du changement survenu dans la fonction chimique.

On peut encore rapprocher de ces résultats les observations suivantes, relatives à la formation des *corps nitrés* et des *éthers nitriques :* les premiers pouvant être assimilés à des composés unitaires, et les seconds à des composée secondaires. Or, d'après mes expériences (2), l'acide nitrique monohydraté dégage des quantités de chaleur très-différentes, suivant qu'il se combine à un composé organique pour former un dérivé nitré, ou un éther nitrique proprement dit. En effet, la réaction

$$R+AzO^6H=\begin{cases}(R-H)AzO^4+H^2O^2 & \text{corps nitré}\\(R-H^2O^2)AzO^6H+H^2O^2 & \text{éther nitrique}\end{cases}$$

dégage, tous les corps étant supposés purs et pris à la température ordinaire,

Composé nitrés :

(1) On sait que ce changement s'effectue, en effet, sous l'influence du sodium, d'après les expériences de M. Frankland.

(2) *Ann. de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 317.

Nitrobenzine..... : +36,6
Binitrobenzine ..... : +73,0 ou +36,5×2
Benzine chloronitrée .... : +36,4
Acide nitrobenzoïque .... : +36,4.

On voit qu'un dégagement de chaleur presque identique répond, comme d'ordinaire en chimie organique, à une réaction pareille.

Éthers nitriques :

Ether éthylnitrique..... : + 6,2
Glycérine trinitrique..... : +14,7 ou +4,9×3
Mannite hexanitrique.... : +23,5 ou +3,9×6.

Il résulte de ces chiffres qu'il y a une perte d'énergie bien plus considérable dans la formation des dérivés nitrés que dans celle des éthers nitriques : circonstance qui explique la stabilité plus grande des premiers et les propriétés explosives plus prononcées des seconds. En outre la formation des corps nitrés élève davantage le point d'ébullition que celle des éthers nitriques. Par exemple, la nitro-benzine bout 140° au-dessus de la benzine ; et l'éther nitrique, 8° seulement au-dessus de l'alcool.

De même, le volume moléculaire de la nitro-benzine surpasse de 16 unités celui de la benzine ; tandis que le volume de l'éther nitrique surpasse celui de l'alcool de 23 unités; c'est-à-dire que la formation du composé nitré est accompagnée d'une contraction plus grande que celle de l'éther nitrique.

L'accroissement des densités et des points d'ébullition a donc toujours lieu dans le même sens que celui de la chaleur dégagée.

Il serait désirable de pouvoir constater avec précision et d'une manière directe ces résultats sur deux corps isomères dérivés des mêmes générateurs, tels que l'alcool nitro-benzylique et l'éther benzylnitrique. A leur défaut, on peut cependant citer les éthers nitreux et les dérivés nitrés de la série grasse. Par exemple :

L'éther éthylnitreux $C^4H^4(AzO^4H)$ bout à 18° ; sa densité à 4° est 0,89 ;

Le nitréthane $C^4H^5(AzO^4)$ bout à 113° ; sa densité à 13° est 1,058.

Les rapprochements sont donc ici conformes aux prévisions théoriques, mais ils sont moins concluants, les deux générateurs n'étant pas les mêmes : attendu que l'éther nitreux dérive de l'alcool et de l'acide nitreux, tandis que le nitréthane dérive théoriquement l'hydrure d'éthylène et de l'acide nitrique.

En résumé, les corps nitrés et les éthers nitriques isomères paraissent formés avec des dégagements de chaleur très-inégaux : la transformation des éthers en corps nitrés dégagerait un nombre voisin de 30 cal., en même temps qu'il se produirait un accroissement de densité et de point d'ébullition. Ce sont là des changements qui semblent corrélatifs, dans la comparaison des corps isomères doués de fonctions chimiques différentes.

Arrivons à l'isomérie des corps qui possèdent la même fonction chimique, et commençons par le cas plus simple, celui de l'isomérie symétrique.

5. *Isomérie symétrique.*

J'entends par là l'isomérie des quatre acides tartriques : droit, gauche, inactif par compensation, et absolument inactif ; ce cas d'isomérie est remarquable par la netteté des relations cristallographiques et rotatoires des corps isomères. J'en ai fait l'objet de diverses expériences en commun avec M. Jungfleisch (1). D'après nos mesures, la formation de l'acide paratartrique (inactif par compensation) cristallisé au moyen des acides tartriques droit et gauche cristallisés,

$$C^8H^6O^{12} \text{ droit} + C^8H^6O^{12} \text{ gauche} = (C^8H^6O^{12})^2 \text{ dégage } +1,41$$

soit pour une seule molécule d'acide paratartrique $C^8H^6O^{12}$ $+2.205$.

A l'état de dissolution, le mélange des deux acides ne donne lieu qu'à un dégagement de chaleur excessivement faible (pourvu que l'acide paratartrique reste dissous) : soit $+$ 0.12 pour 300 grammes d'acide paratartrique.

Nous avons prouvé, en outre, que le mélange des deux dissolutions des acides droit et gauche est identique avec la dissolution récente de l'acide paratartrique.

Ajoutons que l'on ne saurait douter que les deux acides tartriques actifs et l'acide paratartrique dégagent sensiblement la même quantité de chaleur en s'unissant avec une même base, tous les corps acides, bases et sels, se trouvant à l'état de solutions étendues.

La chaleur dégagée par la solution dans l'eau est la même pour les acides tartriques droit et gauche, mais elle est dissemblable pour les deux acides racémique et absolument inactif.

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 147.

En effet, nous avons trouvé à 9°7,150 parties d'acide étant dissoutes dans 6,000 parties d'eau :

Acide gauche $C^8H^6O^{12}$	absorbe	—3,278
Acide droit	—	—3,275
Acide racémique	—	—5,420
Acide absolument inactif		—5,240

Ces nombres attestent une certaine diversité physique, mais ils ne suffisent pour mesurer la chaleur de transformation des divers acides tartriques.

6. *Isomérie par métamérie, sans changement essentiel de fonction chimique.*

Ce genre d'isomérie est le plus commun en chimie organique, à tel point que les savants qui s'occupent de cette science ne parlent plus guère que de celui-là. J'ai déterminé :

1° Les quantités de chaleurs dégagées par une réaction semblable, effectuée au moyen de divers corps isomères, tels que les acides éthylsulfurique et iséthionique ;

Les acides butyriques et valériques isomères ;

Les chlorures acides butyriques et valériques isomères ;

Les deux aldéhydes propyliques isomères ;

2° Les quantités de chaleur dégagées par la formation des isomères, au moyen d'un même générateur, et par la métamorphose réciproque des corps isomères : tels que l'acide iséthionique et l'acide éthylsulfurique, l'alcool propylique normal et l'alcool isopropylique ; l'aldéhyde orthopropylique primaire et l'adéhyde secondaire (acétone), etc.

Ces résultats acquis, j'en déduirai quelques conclusions générales, relatives à la transformation réciproque des corps isomères de même fonction chimique.

7. *Chaleur dégagée par les réactions semblables des corps métamères.*

1° *Formation des sels dissous.*

J'ai trouvé :

Acide éthylsulfurique :
$C^4H^4(S^2H^2O^8)$ étendu $+NaO$ étendue dégage $+13,7$
Acide iséthionique : même valeur.

Acide valérianique de la valériane, vers 10°
$C^{10}H^{10}O^4$ (1 équiv.$=4^l$)$+AzH^3$ (1 équiv.$=2^l$)$+12,6$
Acide valérianique obtenu par oxydation
de l'alcool amylique (1 éq.$=5^l$)$+AzH^3$ (1 éq.$=2^l$)$+12,7$.

M. Louguinine a trouvé de son côté, dans des conditions de température et de concentration un peu différentes des miennes, mais comparatives entre elles :

Acide butyrique étendu +KO étendue : +14,34
Acide isobutyrique étendu +KO étendue : +14,34.

Ac. valérianique (valériane) étendu +KO étendue +14,4
Ac. valérian. (d'oxydation) étendu +KO étendue +14,6
Ac. triméthylacétique étendu +KO étendue +14,4.

Il résulte de ces chiffres que la formation des sels dissous, au moyen des acides métamères et des mêmes bases, dégage précisément la même quantité de chaleur.

2° *Chlorures et* 3° *bromures acides.*

M. Louguinine a mesuré la chaleur dégagée lorsqu'on décompose par l'eau divers chlorures et bromures acides métamères, avec formation d'acides dissous. Il a trouvé :

Chlorure butyrique ordinaire, pour $C^8H^7ClO^2$: +21,7
— isobutyrique ..... : +20,2

Chlorure valérianique (valériane), pour $C^{10}H^3ClO^2$ +20,2
Chlorure valérianique (oxydation)..... +20,6

Bromure butyrique ordinaire, pour $C^8H^7BrO^2$ +22,4
Bromure isobutyrique..... ..... +22,7

Bromure valérique (oxydation), pour $C^{10}H^9BrO^2$ +22,4
Bromure valérique (valérianne)..... +22,7.

Les quantités de chaleur dégagées sont très-voisines pour les corps isomères, et même pour toute la série des chlorures et bromures acides.

4° *Formation des acides éthérés isomériques.*

J'ai trouvé, la formation des alcools propylsulfuriques étant rapportée à l'alcool pur et à l'acide sulfurique pur supposés former un acide éthéré dissous dans une grande quantité d'eau :

$C^6H^6(H^2O^2)$ pur $+S^2O^8H^2$ pur +eau $=C^6H^6(S^2H^2O^8)$ étendu +eau.
Alcool propylique normal (60gr) dégage : +15,9
Alcool isopropylique (acétone)..... .. : +17,1.

La transformation des alcools isomères en composés éthérés dégage donc à peu près les mêmes quantités de chaleur.

5° *Formation des aldéhydes isomères au moyen des alcools isomériques.*

Je déduis de mes expériences thermiques sur l'hydratation du

propylène et l'oxydation de l'aldéhyde ortho-propylique, combinées avec les mesures relations aux chaleurs de combustion données par MM. Favre et Silbermann, les valeurs suivantes pour la transformation des alcools en aldéhydes :

$(C^6H^6(H^2O^2)$ alcool orthopropylique $+O^2=C^6H^6O^2$ (aldéhyde orthopropylique primaire) $+H^2O^2$ dégage . $+56,6$
$(C^6H^6(H^2O^2)$ alcool isopropylique $+O^2=C^6H^6O^2$ (aldéhyde isopropylique secondaire), $+H^2O^2$ dégage : $+52$.

La transformation des alcools isomères en aldéhydes isomériques dégage donc des quantités de chaleur peu différentes.

8. *Chaleur dégagée par la formation des corps métamères au moyen des mêmes générateurs, et par leur métamorphose réciproque.*

1° *Formation des acides isomères.*

J'ai mesuré la chaleur dégagée dans la formation des acides éthylsulfurique et iséthionique au moyen de l'alcool. Cette formation, rapportée aux mêmes générateurs :

$C^4H^6O^2$ (alcool pur) $+S^2O^8H^2$ (ac. sulfurique pur) $+$ eau $=$
$C^4H^4(S^2O^8H^2)$ acide éthylsulfurique étendu $+H^2O^2$, dégage $+14^{Cal}7$.
$C^4H^6O^2(S^2O^6)$ acide iséthionique étendu $+H^2O^2$, dégage $+16^{Cal}0$.

D'où l'on déduit que la transformation de l'acide éthylsulfurique en acide iséthionique dégagerait : $+1,3$; c'est-à-dire une quantité de chaleur très-petite.

La même conclusion s'applique à la transformation des éthylsulfates dissous en iséthionates, puisque les deux acides dégagent sensiblement la même quantité de chaleur en se combinant avec les bases.

C'est ici le lieu de rappeler que, d'après mes mesures, la formation de l'acide iséthionique étendu au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique anhydre dégage à peu près la même quantité de chaleur ($+36,4$) que la formation des acides benzino-sulfurique ($+34,7$) et toiuéno-sulfurique ($+35,9$), au moyen de l'acide sulfurique anhydre et des carbures correspondants.

Ainsi la *transformation réciproque des acides isomères* que j'ai étudiés *ne dégage qu'une très-petite quantité de chaleur.*

Cette conclusion doit être applicable en général aux acides métamères doués de propriétés physiques analogues.

2° *Formation des alcools isomères.*

J'ai trouvé que la transformation de l'éthylène en alcool éthylique (primaire) :

$$C^4H^4 \text{ gaz} + H^2O^2 \text{ liq.} = C^4H^6O^2 \text{ liq. dégage } +16,9.$$

La transformation du propylène en alcool isopropylique (secondaire) :

$$C^6H^6 \text{ gaz} + H^2O^2 \text{ liq.} = C^6H^8O^2 \text{ liq. dégage } +16,5.$$

La formation de ces deux alcools par l'hydratation des carbures d'hydrogène dégage donc sensiblement la même quantité de chaleur ; rapprochement qu'il est permis d'étendre à l'alcool orthopropylique.

On peut confirmer ce rapprochement par un calcul tiré de données toutes différentes. En effet, la chaleur de combustion de l'alcool orthopropylique, calculée d'après la différence des chaleurs relative aux alcools méthylique et éthylique, peut être évaluée à +476 ; celle du propylène, calculée de même d'après l'éthylène et l'amylène gazeux, serait +492,5 ; par suite, la chaleur de combustion de l'alcool isopropylique devient +476, c'est-à-dire identique à celle de l'alcool propylique normal. Il en résulte que la formation de ces deux alcools au moyen des mêmes composants, eau et propylène, doit dégager la même quantité de chaleur : conclusion identique à la précédente.

Il résulte encore de là que *la métamorphose d'un alcool primaire dans son isomère secondaire ne doit dégager qu'une quantité de chaleur nulle ou très-petite.*

Il serait désirable que l'on possédât des données analogues pour des alcools dont la fonction fût plus différente, tels que l'alcool benzylique et le phénol crésylique isomère.

3° *Formation des aldéhydes isomériques.*

La formation des aldéhydes propyliques au moyen d'un même générateur, tel que le propylène, formation dont j'ai établi l'existence expérimentale (1), dégage environ, d'après mes mesures relatives à l'oxydation de l'aldéhyde ortho-propylique :

$$C^6H^6 \text{ gaz} + O^2 = C^6H^6O^2 \text{ liq. (aldéhyde normal)} +73,$$

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 216, et 5e série, t. VI, p. 454.

et d'après la chaleur de combustion de l'acétone donnée par Favre et Silbermann :

$$C^6H^6 \text{ gaz} + O^2 = C^6H^6O^2 \text{ liq. (acétone)} + 68,5$$

Nombres très-voisins et dont l'écart ne surpasse pas la limite des erreurs relatives aux chaleurs de combustion.

Ainsi *la transformation d'un aldéhyde primaire et normal en aldéhyde secondaire isomérique dégage une quantité de chaleur très-petite ou nulle.*

Plus généralement les expériences que je viens de rappeler et qui ont porté sur une trentaine de composés, comprenant des alcools, des aldéhydes, des acides gras et leurs sels, des chlorures et bromures acides, des acides sulfoconjugués, etc., conduisent à cette conclusion d'une haute importance, à savoir que :

Les corps isomères, de même fonction chimique, sont formés, depuis leurs éléments, avec des dégagements de chaleur presque identique; leur métamorphose réciproque dégage aussi très-peu de chaleur; enfin les mêmes rapprochements subsistent dans la formation de leurs dérivés isomériques.

On se rend compte de cette loi, en observant que la différence entre les arrangements particuliers de tels corps est trop minime pour qu'il puisse y avoir un grand écart entre la somme des travaux moléculaires accomplis dans leur formation.

Nouvelles remarques sur les quantités de chaleur dégagées par le mélange de l'eau avec l'acide sulfurique; par **M. BERTHELOT.**

Les propriétés de l'acide sulfurique sont toujours les mêmes et il dégage des quantités de chaleur identiques, soit qu'il ait été récemment chauffé, soit qu'il ait été conservé depuis un temps considérable. J'ai constaté ce fait avec précision à deux reprises, en 1871 et 1874, ayant été conduit à l'examiner dans le cours d'autres recherches. Pour m'en référer à des mesures calorimétriques rigoureuses, sans l'appui desquelles il ne convient pas de parler de semblables questions, voici les nombres que j'ai obtenus en faisant agir 1 partie d'acide sulfurique bouilli (lequel renfermait à peu près 98 centièmes d'acide réel) sur 70 parties d'eau :

		o	cal.
Acide conservé depuis plusieurs années, a dégagé	à	22	168,2
Acide conservé depuis un mois,	»	20	167,0
Acide chauffé tout récemment à l'ébullition,	»	17	166,6

L'écart entre ces nombres est insignifiant ; il diminuerait encore (soit 168,3 ; 167,7 ; 168,0) s'ils étaient rapportés exactement à la même température.

J'ai constaté, en outre, que les dissolutions ainsi obtenues dégagent, en s'unissant avec les bases, exactement la même quantité de chaleur, que l'acide ait été récemment chauffé et récemment dissous, ou sa dissolution conservée depuis un temps très-long.

SO^4H ($49^{gr} = 2^{lit}$) + AzH^3 ($17^{gr} = 2^{lit}$) à 22° ont dégagé :

	Cal.
Acide récemment chauffé et récemment dissous.....	+14,56
Acide dissous depuis douze ans.....	+14,54

Les expériences que je viens de citer sont l'application d'une méthode générale employée en thermochimie pour étudier les transformations lentes qui se produisent sous l'influence du temps ou de la chaleur dans les corps solides, liquides ou gazeux, telles que la destruction spontanée de l'ozone gazeux, les changements produits soit par le temps, soit par la chaleur dans les sels ferriques dissous (1), la métamorphose progressive du bisulfate de potasse anhydre dans ses dissolutions (2), la séparation spontanée du phosphate d'ammoniaque tribasique dissous en phosphate bibasique et ammoniaque libre (3), les changements progressifs des précipités, ceux d'un corps récemment fondu et solidifié, tels que l'hydrate de chloral, etc. (4). Cette méthode, dont la portée et la rigueur ne semblent pas encore suffisamment connues, consiste à ramener les divers systèmes dont on étudie les changements à un même état final, strictement défini et démontré identique par des mesures thermiques.

Sur les limites de l'éthérification; par M. BERTHELOT.

1. En exécutant, il y a seize ans, en commun avec M. Péan de

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. xxx, p. 171 et suivantes.
(2) Même recueil, p. 444.
(3) Même recueil, 5e série, t. ix, p. 29.
(4) *Comptes rendus*, t. xxxv, p. 648.

Saint-Gilles, nos expériences sur l'éthérification, nous avions mis à part un certain nombre de mélanges destinés à être conservés pendant un temps considérable, afin de rechercher la limite des réactions opérées à la température ordinaire, limite que l'excessive lenteur de la combinaison ne nous avait pas permis d'atteindre.

J'ai examiné récemment ces mélanges, conservés pour la plupart dans des tubes scellés à la lampe. Voici les résultats observés :

2. *Acide acétique et alcool à équivalents égaux.*

PREMIER ÉCHANTILLON PRÉPARÉ PAR M. PÉAN DE SAINT-GILLES EN AVRIL 1861.

En novembre 1877, acide éthérifié en centièmes.. 65,0.

DEUXIÈME ÉCHANTILLON PRÉPARÉ PAR MOI EN JANVIER 1862.

En novembre 1877, acide éthérifié..... 65,4.

Ces nombres, obtenus au bout de quinze et seize ans de réaction à la température ordinaire, se confondent avec la limite observée à 200 degrés au bout de dix heures de réaction, dans un tube où l'espace occupé par la portion gazeuse était aussi restreint que possible, soit 65,2 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 239).

A 260°, après *cent heures* de chauffe, 66,3.

A 100°, après 150 heures de chauffe, nous avons trouvé 65,0 (p. 235).

Ces chiffres diffèrent à peine de la limite 66,5 fixée par la méthode des essais réciproques (limite de combinaison entre l'alcool et l'acide et limite inverse de décomposition entre l'éther neutre et l'eau).

L'identité trouvée pour ces deux limites est la seule preuve absolue que la réaction ait atteint son terme : c'est elle, je le répète, qui a servi à fixer la limite d'éthérification de l'acide acétique (*loco citato*, p. 231).

Les expériences faites à la température ordinaire sont d'autant plus décisives que le système est entièrement liquide et homogène; tandis qu'à une autre température, une portion de matière prend l'état gazeux, dans l'espace vide que les tubes renferment nécessairement. Dès que cet espace est un peu considérable, la limite s'élève à 72, 76, 78 centièmes et au delà, comme nous

l'avons établi (p. 239, 241 et 243). C'est là une cause d'erreur à laquelle il importe de se soustraire.

En résumé, la limite de l'éthérification de l'acide acétique à la température ordinaire est sensiblement la même qu'à 100, à 200 et à 260° dans les systèmes liquides, conformément à ce que nos expériences nous avaient conduit à admettre.

3. En présence de l'eau on arrive à la même conclusion. En effet, un mélange d'acide acétique et d'alcool dit *absolu du commerce,* mélange qui contenait, d'après l'analyse, 4 centièmes d'eau en plus, c'est-à-dire près de $^1/_2$ HO libre, abandonné à lui-même depuis 1869, contient maintenant 63,8 d'acide éthérifié, limite qui coïncide avec celle résultant du tableau de la page 301 (Recueil cité plus haut); ce tableau contient des expériences faites entre 150 et 200°.

4. Un autre essai, exécuté sur un *mélange de glycérine et d'acide acétique* à équivalents égaux (21 mai 1871), a fourni (novembre 1877), acide éthérifié 71,0.

La limite résultant de nos premiers essais était 69,3, nombre un peu plus faible, quoique compris dans la limite des erreurs de ce genre d'essais.

5. *Acide tartrique et alcool.* — Le mélange suivant :

Alcool	28,0	centièmes
Eau.....	60,2	»
Acide tartrique.....	11,8	»

préparé en 1865 pour mes expériences sur les vins (faites en commun avec M. de Fleurieu) et abandonné à lui-même pendant douze ans, a perdu (novembre 1877) les 32,2 centièmes de son titre acide.

Une expérience faite à l'origine en chauffant ce mélange à 135° pendant quarante-quatre heures avait donné (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. V, p. 202) :

Perte d'acidité	32,5

C'est toujours la même limite.

L'acide, étant bibasique, se trouve en partie neutralisé complétement, c'est-à-dire sous la forme d'éther tartrique; en partie neutralisé à moitié, c'est-à-dire sous la forme d'acide éthyltartrique. La proportion relative de ces deux composés est difficile à apprécier. Cependant je l'ai estimée approximativement, en trai-

tant par cinq fois 1 volume d'éther ordinaire la liqueur précédente, étendue au préalable de 5 volumes d'eau; puis en saponifiant par l'eau de baryte la solution éthérée, laquelle ne renferme qu'une très-faible dose d'acide éthyltartrique (1). L'éther tartrique est ainsi estimé directement. Tout compte fait, j'ai trouvé :

Acide tartrique primitif.....	11,8
Acide tartrique changé en éther neutre.....	1,3
Acide tartrique changé en acide éthyltartrique...	5,0
Acide tartrique demeuré libre.....	5,5

Ces nombres diffèrent peu de ceux que j'ai obtenus par un procédé d'analyse tout différent (2) appliqué à la même liqueur chauffée à 135 degrés (*loco citato*, p. 203), soit :

Acide changé en éther neutre.....	1,0
Acide changé en acide éthéré.....	5,7
Acide demeuré libre.....	5,1

Il paraît donc que les proportions relatives d'éther neutre et acide, aussi bien que la limite d'éthérification seraient à peu près les mêmes à 135 degrés et à la température ordinaire.

6. Quelques-unes des expériences que je rapporte ont fourni une nouvelle preuve du rôle de l'eau, en tant que nécessaire pour déterminer la limite de l'éthérification. En effet, un mélange d'alcool ordinaire et d'acide valérique, à équivalents égaux, préparé le 18 avril 1861, a donné naissance à de l'éther éthylvalérique et à de l'eau, qui s'est déposée sous forme de liquide au fond du tube. Dans ce tube, la proportion d'acide éthérifié (novembre 1877) s'est élevée à 81,7 au lieu de 65,8 à 200°.

Mais, à 200°, le système est homogène, par suite de la dissolution réciproque et totale de ces composants ; tandis qu'à la température ordinaire, l'eau n'étant qu'imparfaitement soluble dans les autres composants, une portion de ce corps (les deux tiers environ), sort du champ de l'action chimique : ce qui permet à la combinaison d'aller plus loin.

De là une cause d'erreur qu'il convient d'éviter dans la détermination de la limite : erreur surtout sensible avec les alcools à équivalent élevé, dont elle tend à accroître l'éthérification. En effet,

(1) L'acide éthyltartrique se conclut de la perte d'acidité, en tenant compte de l'éther neutre, et l'acide tartrique se calcule par différence.

(2) L'éther tartrique était estimé par différence, l'acide tartrique libre était mesuré directement en le précipitant sous forme de bitartrate de potasse.

les mélanges que forment ces alcools et leurs éthers ne demeurent capables de dissoudre l'eau formée jusqu'à la fin de l'expérience, que si l'on opère à 200 degrés ou au-dessus.

Quoi qu'il en soit, les essais précédents confirment ma théorie sur la cause qui limite l'éthérification et viennent à l'appui des expériences dans lesquelles l'élimination progressive de l'eau, accomplie par un agent chimique (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 3e s., t. LXVIII, p. 232), a permis à l'éthérification de devenir totale.

L'ensemble des expériences que je viens de décrire vérifie donc les lois générales de l'éthérification, et spécialement l'identité des limites de combinaison entre les acides et les alcools, depuis la température ordinaire jusqu'à 260°. J'ai cru utile de les publier à cause de la longue durée de ces essais (seize ans) et de la netteté des résultats.

Sur la chaleur dégagée par les combinaisons chimiques dans l'état gazeux : acides anhydres et eau; par M. BERTHELOT.

Les chimistes ont toujours regardé l'étude des composés gazeux comme la plus convenable pour établir les vérités générales de leur science, en raison de la similitude des lois physiques qui régissent les corps gazeux. J'ai proposé de rapporter de préférence à cet état fondamental (1) l'évaluation des quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans les réactions chimiques, spécialement dans les combinaisons effectuées à volumes égaux et sans condensation ; circonstance qui exclut la complication due aux travaux extérieurs. Je vais étudier trois combinaisons de cette nature, résultant de l'union de l'eau avec un corps anhydre, savoir l'union de l'eau avec l'acide azotique anhydre :

$$AzO^5\ (2\ v) + HO\ (2\ v) = AzO^6H\ (4\ v)\ (2);$$

l'union de l'eau avec l'acide acétique anhydre :

$$C^4H^3O^3\ (2\ v) + HO\ (2\ v) = C^4H^4O^4\ (4\ v);$$

enfin l'union de l'eau avec le chloral anhydre :

$$C^4HCl^3O^2(4\ v) + H^2O^2(4\ v) = C^4HCl^3O^2,H^2O^2(8\ v).$$

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, 5e série, t. IV. — *Annales de l'Ecole normale*, 1877, supplément, p. 63.

(2) Ces relations de volume sont admises en général, d'après les analogies, mais non démontrées par expérience. Au contraire, la démonstration est faite pour l'acide acétique.

1. *Synthèse de l'acide azotique.*

1° La chaleur dégagée par cette synthèse, au moyen de l'eau et de l'acide anhydre, en l'état liquide, a été trouvée, dans mes expériences déjà publiées (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 171);

$$AzO^5 \text{ liq.} + HO \text{ liq.} = AzO^6H \text{ liq. dégage...} \quad +5,30.$$

2° J'ai mesuré la chaleur de vaporisation de l'acide hydraté par la méthode ordinaire, laquelle a fourni pour $AzO^6H = 63^{gr}$: $+7,18$.

J'ai contrôlé mes résultats par une autre méthode, qui consiste à faire arriver directement la vapeur acide dans l'eau du calorimètre. Connaissant la chaleur dégagée par l'acide sur l'eau, à la même température et dans les mêmes conditions, d'après mes anciens essais (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 446), et la chaleur spécifique de l'acide azotique, on en déduit la chaleur de vaporisation de l'acide azotique, soit $+7,33$. Je prendrai la moyenne des deux chiffres 7,18 et 7,33, soit $+7,25$ pour $AzO^6H = 63^{gr}$.

3° J'ai trouvé déjà pour la vaporisation de $AzO^5 = 54^{gr}$: $+2,42$;

4° On a, d'ailleurs, pour la vaporisation de l'eau à 100°, d'après M. Regnault, pour $HO = 9^{gr}$: $+4,82$.

La somme des chaleurs de vaporisation des deux composants est donc $+7,24$; celle du composé $+7,25$.

2. D'où il suit que l'union de l'eau gazeuse et de l'acide anhydre gazeux, avec formation d'acide azotique gazeux,

$$AzO^5 \text{ gaz} + HO \text{ gaz} = AzO^6H \text{ gaz, dégage...} \quad +5,3,$$

c'est-à-dire la même quantité de chaleur sensiblement que dans l'état liquide.

J'ai trouvé

(1) $C^4H^4O^4 = 60^{gr}$: chaleur de vaporisation $+7^{cal},28$ et $7^{cal},24$

(2) { chaleur spécifique moyenne entre 96 et 26 degrés rapportée à 1^{gr} : 0,522; rapportée à 60^{gr} : $+31^{cal},3$ (1).

(3) $C^4H^4O^4 + 53H^2O^2$ à 60° ..... $+0^{cal},22$

(4) { $C^4H^3O^3$ liquide, dissous dans KO (1 éq. = 4 lit.) à 24° $+20,78$; $+20,73$; $+20,62$: moyenne $+20,71$.

(5) { $C^4H^3O^3$ en vapeur, à 137°, condensé dans la même solution de potasse, à 22° : $+26,67$ et $+26,60$: moyenne $+26,63$.

(1) $1000^{cal} = 1^{cal}$.

(6) { $C^4H^3O^3$, chaleur spécifique moyenne entre 122° et 23°, rapportée à 1gr : 0,434; rapportée à 51gr : +22,2.

On remarquera que la chaleur spécifique de 1 équivalent d'acide acétique hydraté : +31,3 est sensiblement la somme de celles de l'acide anhydre et de l'eau, entre les mêmes limites.

La chaleur de vaporisation de $C^4H^3O^3$ = 51 grammes, à 137°, peut être conclue des chiffres précédents; elle est égale à

$$26,63 - (20,71 + 2,55) = 3,37,$$

ce qui ferait 6,74 pour 4 volumes.

J'ai trouvé ailleurs

$$C^4H^3O^3 \text{ liquide} + HO \text{ liquide} = C^4H^4O^4 \text{ liquide, dégage } +6,95;$$

quantité qui demeure sensiblement la même à toute température, en raison de la relation des chaleurs spécifiques. A l'état de gaz, cette quantité s'accroît, à très-peu de chose près, de

$$3,37 + 4,82 - 7,26 = +0,93;$$

ce qui donne

$$C^4H^3O^3 \text{ gaz} + HO \text{ gaz} = C^4H^4O^4 \text{ gaz, dégage } +7,88,$$

c'est-à-dire un accroissement d'nn huitième dans la chaleur de combinaison. La chaleur dégagée dans la synthèse de l'acide acétique surpasse de moitié environ (+2,6) la chaleur dégagée dans la synthèse de l'acide azotique. Aussi l'acide acétique est-il plus difficile à déshydrater que l'acide azotique.

Remarquons, en terminant, combien ces réactions, si claires pour les chimistes qui écrivent l'eau : HO et les acides anhydres : AzO^5 et $C^4H^3O^3$=2 v., se compliquent dans la notation atomique. Ce n'est pas l'un des moindres inconvénients de cette notation que d'avoir prétendu faire disparaître de la science la notion simple des acides anhydres et des bases anhydres, c'est-à-dire supprimer ou compliquer tout un ordre de faits positifs et de relations données par l'expérience, parce que le nouveau langage était impuissant à les exprimer.

Recherches sur le chloral et sur son hydrate; par **M. BERTHELOT.**

1. J'ai mesuré les quantités de chaleur dégagées, par la dissolution dans l'eau, du chloral et de son hydrate, par la réaction

des alcalis sur ces deux corps et sur le chloral insoluble, les chaleurs spécifiques du chloral et de son hydrate, la chaleur de fusion de ce dernier, enfin les chaleurs de vaporisation des deux corps. On tire de ces données la chaleur dégagée par la combinaison du chloral et de l'eau à toute température, et dans les trois états solides, liquide et gazeux.

2. *Dissolution.* — J'ai trouvé :

$C^4HCl^3O^2$ anhydre (1 partie + 80 parties d'eau) + eau à 16°, a dégagé : +12,06 et +11,82; moyenne : +11,88 pour 147gr,5.

La dissolution du chloral anhydre n'est pas instantanée ; mais elle exige un agitation prolongée. Au contraire, la dissolution de l'hydrate pulvérisé est immédiate.

$C^4Cl^3O^2,H^2O^2$, en gros cristaux bien formés, préparés depuis plusieurs mois, étant dissous dans l'eau (1 p. d'hydrate + 80 p. d'eau), à 15°,1, pour 165gr,5, a absorbé : — 0,20 ; à 15°,9, — 0,25; à 17°,5, — 0,40; à 22 degrés, — 0,84 ; soit, à la température t : — 0,09 (t — 13). Vers 13 degrés, on aurait une valeur nulle, et positive au-dessous. Ces variations indiquent que la chaleur spécifique de la dissolution est supérieure à la somme de celles des corps qui la composent.

Ces nombres ne s'appliquent qu'à un hydrate très-pur, bien cristallisé et préparé depuis quelques mois; je les ai retrouvés sur un autre échantillon, acheté chez M. Merck il y a quatre ans. Mais, pour peu que l'hydrate renferme un excès soit de chloral, soi d'eau, il développe de la chaleur ; ce qui arrive, par exemple, avec un hydrate ayant attiré l'humidité atmosphérique : la solution sirupeuse de ce corps développe, en effet, de la chaleur lorsqu'on l'étend d'eau. On obtient également de la chaleur avec un hydrate récemment fondu, lequel n'a pas dégagé toute sa chaleur de fusion ; même au bout de plusieurs jours, il peut en retenir encore un dixième, comme on le constate en ramenant ce corps à un état final identique par la dissolution. En présence de ces faits, j'ai jugé utile de vérifier si les dissolutions mêmes du chloral et de son hydrate arrivent tout d'abord à un état identique. On y parvient par l'action des alcalis.

3. *Action des alcalis.* — On sait que la potasse aqueuse décompose le chloral en formiate et chloroforme

$$C^4HCl^3O^2+KO,HO=C^2HKO^4+C^2HCl^3.$$

M. Personne a reconnu que cette réaction a lieu à froid et sui-

vant des proportions équivalentes : mes essais alcalimétriques confirment à $\frac{1}{200}$ près son observation.

J'ai mesuré en même temps la chaleur dégagée par cette réaction de la potasse ($1^{éq} = 2^{lit}$), opérée sur du chloral qui venait d'être dissous à l'instant même dans 100 fois son poids d'eau, à 16 degrés. J'ai trouvé, le chloroforme restant complétement dissous dans l'eau :

Dissolution de chloral anhydre pur $C^4HCl^3O^2$....	+13,22	Moyenne +13,15
» d'hydrate de chloral très-pur.....	+13,11	
» » de Merck (datant de 4 ans).	+13,12	
» » fondu récemment.....	+13,12	
» » vaporisé et condensé directement dans l'eau.....	+13,16	

La concordance de ces nombres prouve l'identité des dissolutions. En outre, ces nombres ne s'écartent pas sensiblement de la chaleur dégagée par l'union de l'eau avec l'acide formique étendu (+13,3); il en résulte que la réaction

$$C^4HCl^3O^2 \text{ dissous} + H^2O^2 = C^2H^2O^4 \text{ dissous} + C^2HCl^3 \text{ dissous}$$

ne produit ni n'absorbe une quantité sensible de chaleur.

J'ai trouvé d'ailleurs pour la dissolution du chloroforme

C^2HCl^3 (1 p. +160 p. d'eau) + eau, à 16°, dégage : +2,17.

On en conclut :

	cal.
$C^4HCl^3O^2$ diss. + H^2O^2 liq. = C^2HCl^3 isolé + $C^2H^2O^4$ diss...	+ 2,3
$C^4HCl^3O^2, H^2O^2$ cristall. = C^2HCl^3 isolé + $C^2H^2O^4$ cristal..	0
$C^4HCl^3O^2$ anhydre + H^2O^2 liq. = C^2HCl^3 isolé + $C^2H^2O^4$ liq.	+ 9,5
$C^4HCl^2O^2$ gaz + H^2O^2 gaz = C^2HCl^3 gaz + $C^2H^2O^4$ gaz....	+14,2 env.

4. *Chloral insoluble.* — J'ai encore mesuré la chaleur développée lorsqu'on décompose à froid le chloral insoluble par la potasse étendue. En opérant avec un échantillon aussi pur que possible, que M. Personne a bien voulu me donner, la réaction est immédiate. L'essai alcalimétrique de la liqueur a montré que 100 parties de matières renfermaient 98,6 de chloral insoluble réel.

$$(C^4HCl^3O^2) \text{ insoluble} + KO,HO \text{ étendue}$$
$$= C^2HCl^3 \text{ dissous} + C^2HKO^4 \text{ dissous, dégage : } +16,16,$$

au lieu de 11,88 + 13,15 = 25,03 dégagées par le chloral pur.

D'où il suit que le changement du chloral anhydre en insoluble dégage : + 8,87.

5. *Chaleur spécifique du chloral anhydre.* J'ai trouvé :

Chaleur spéc. moy. entre 17° et 81° : 0,259; soit pour 147gr,5 : +38,2
entre 17° et 53° : 0,250.

6. *Chaleurs spécifiques et chaleur de fusion de l'hydrate de chloral.* — J'ai mesuré la quantité totale de chaleur abandonnée par l'hydrate de chloral porté à une température précise, puis subitement immergé et dissous dans l'eau du calorimètre. Ce mode d'opérer offre l'avantage de ramener les corps à un état final identique ; il supprime en outre la correction du refroidissement. On tire des nombres obtenus les chaleurs spécifiques et la chaleur de fusion.

Chaleur spéc. moyenne de l'hydrate solide, entre 17 et 44° : 0,206;
pour 165gr,5 : +34,1.

J'ai opéré sur un hydrate préparé depuis longtemps et en évitant avec le plus grand soin toute fusion partielle. Si l'hydrate a été récemment fondu, on obtient des nombres trop forts, par exemple, entre 43° et 15° : 0,694 ; entre 34° et 15° : 0,813 ; valeurs excessives et d'autant plus grandes que l'intervalle de température est moindre. L'hydrate tout récemment solidifié peut ainsi retenir jusqu'à moitié de sa chaleur de fusion.

Chaleur spéc. moy. de l'hydrate liq.; entre 51 et 88° : 0,470;
pour 165gr,5 : +77,8;

valeur plus que double de la chaleur spécifique solide.

Dans l'état liquide même, il y a une variation rapide de la chaleur spécifique avec la température. Quelques essais, qui demanderaient à être répétés, ont fourni, pour la chaleur spécifique élémentaire rapportée au poids équivalent : environ + 60 vers 46°, et + 98 vers 97°.

La chaleur spécifique moyenne de l'hydrate liquide, soit + 77,8, surpasse de plus d'un tiers la somme de celles de l'eau et du chloral, soit 38,2 + 18,2 = 56,4 ; d'où il suit que la chaleur de formation de l'hydrate de chloral liquide diminue de $0^{cal},0214t$, pendant une élévation de température de t degrés.

Chaleur de fusion de l'hydrate : elle s'élève à +5cal,50 pour 165gr,5;

valeur triple de celle de l'eau (H^2O^2), mais voisine des nombres

relatifs à la naphtaline et aux azotates alcalins, pris sous des poids équivalents.

7. *Chaleur de vaporisation du chloral anhydre.* — Je l'ai mesurée par deux méthodes : l'une consiste à condenser le gaz dans un serpentin immergé au sein d'un calorimètre, elle fournit pour $C^4HCl^3O^2 = 147^{gr},5$: $+ 7^{cal},98$; l'autre consiste à faire arriver la vapeur du chloral dans l'eau, ce qui donne en plus la chaleur de combinaison avec l'eau. Toute déduction faite, cette méthode a fourni + 7,29 : nombre un peu plus faible que le précédent. Mais l'écart s'explique par la déperdition d'un peu de chloral vaporisé pendant l'agitation, ce corps tombant au fond de l'eau comme une huile dont la dissolution n'est pas instantanée. Aussi le premier nombre est-il préférable.

8. *Chaleur de vaporisation de l'hydrate de chloral.* — Cette quantité ne pouvant être mesurée dans un serpentin, à cause de l'obstruction produite par la matière solide et de l'état variable de celle-ci qui retient une partie de sa chaleur de fusion, j'ai condensé directement la vapeur dans l'eau du calorimètre, à l'aide d'un appareil spécial et que je décrirai ailleurs. L'hydrate s'y condense et coule à la façon d'un sirop, que l'agitation mêle ensuite avec l'eau, sans qu'il se sépare la moindre trace de chloral anhydre. La vapeur d'hydrate de chloral se comporte donc tout autrement que celle du chloral : différence qui suffit à établir que la première n'est pas formée par un simple mélange d'eau et de chloral anhydre. J'ai trouvé ainsi, dans cinq expériences, rapportées à $165^{gr},5$, pour la chaleur totale abandonnée depuis l'état gazeux ($96^{o},5$) jusqu'à l'état dissous, à $18^{o},5$:

$+31^{cal},46$; $+32,09$; $+31,60$; $31,61$; $+32,13$; moyenne $+31,78$.

Il faut retrancher de ce chiffre la chaleur (+ 3,93) abandonnée par l'hydrate liquide de $96^{o},5$ à 46°; la chaleur de fusion (+ 5,50); la chaleur cédée par le solide de 46° à $18^{o},5$ (+ 0,94); enfin la chaleur de dissolution (— 0,49) : soit en tout + 9,88. On trouve en définitive :

Chaleur de vaporisation de l'hydrate de chloral (8 vol.) : + 21,90.

Un volume égal de vapeur d'eau (36^{gr}) dégage + 19,3 ; la vapeur d'alcool amylique, sous le même volume, + 21,4 ; celle de l'éther acétique, + 21,8 : tous ces nombres sont du même ordre de grandeur.

Observons encore que le point d'ébullition de l'hydrate de chloral (+ 96°,5) diffère peu de la moyenne entre ceux de ses composants : $\frac{100+99}{2} = 99,5$; conformément à une remarque que j'ai déjà faite sur les hydrates formés suivant les mêmes rapports de volume.

9. *Chaleur dégagée par la combinaison du chloral anhydre avec l'eau, dans les divers états des composants et du composé.* — Elle se calcule à l'aide des données précédentes.

$C^4HCl^3O^2$ liq.$+H^2O^2$, liq.$=C^4HCl^3O^2,H^2O^2$ solide, à 16°.. +12,15.

Vers zéro, l'eau liquide : + 11,79; l'eau solide : + 10,36.

Vers 46°, l'eau liquide, l'hydrate solide : + 12,81.

A 46°, les trois corps liquides + 7,31.

A 96°,5, les trois corps liquides : + 6,23 ; valeur considérable, et qui est à peu près la moitié de la chaleur dégagée par l'union du même poids d'eau avec l'acide azotique anhydre.

L'hydrate de chloral liquide existe donc à 96°,5 comme composé réel, distinct d'une simple dissolution réciproque.

Dans l'état gazeux, la chaleur de combinaison x peut être calculée par deux ordres de données indépendantes, du moins pour le chloral anhydre.

1° Prenons le chloral anhydre et liquide à 96°,5, l'eau liquide à 96°,5 ; faisons-les réagir dans l'état liquide, puis vaporisons l'hydrate produit : la chaleur mise en jeu sera égale à $+ 6,23 - 21,90 = - 15,67$. D'autre part, vaporisons le chloral anhydre et l'eau séparément, à la même température, et faisons-les réagir dans l'état gazeux, la chaleur mise en jeu sera (en négligeant de très-petites quantités) : $- 7,98 - 9,65 + x$, ou $- 17,63 + x$. En égalant ces deux expressions de la chaleur mise en jeu, on tire : $x = +1,96$, ou + 2,0 en nombre rond.

2° Condensons dans un même poids d'eau : d'une part la vapeur du chloral anhydre, d'autre part celle de l'hydrate, pris sous un poids équivalent ; l'état final étant identique, la mesure de la chaleur de combinaison des deux gaz sera ramenée à la différence immédiate des deux quantités de chaleur correspondantes, fournies par ces deux opérations, c'est-à-dire données chacune par une expérience très-simple. En effet, soit W la chaleur dégagée par le chloral gazeux pris à 99° et changé en chloral dissous à 21°, nous pourrons admettre sans erreur appréciable que cette

quantité est égale à la chaleur dégagée par le même corps gazeux (pris sous une pression un peu moindre), et traversant les mêmes états, de 96°,5 à 18°,5. De même W_1, étant la chaleur dégagée par l'eau gazeuse devenant liquide entre 100 et 22°, pourra être regardée comme égale à la chaleur dégagée entre 96°,5 et 18°,5 ; les expériences de M. Regnault montrent que l'erreur ainsi commise est négligeable. Enfin W_2 étant la chaleur totale dégagé par l'hydrate de chloral gazeux pris à 96°,5, et changé en hydrate dissous à 18°,5, nous aurons

$$x = W + W_1 - W_2.$$

W et W_2 sont données par mes expériences, W_1, par celles de M. Regnault.

En fait, j'ai trouvé :

$$W = +21,92;\quad +22,23;\quad +22,31;\quad \text{moyenne } +22,15,$$

nombre un peu faible, comme il a été dit plus haut, à cause de la lenteur avec laquelle s'opère la combinaison du chloral avec l'eau et de la perte de quelque trace de ce corps par évaporation.

On a encore $W_1 = +11,11$; $W_2 = +31,78$ (voir plus haut); d'où l'on tire $x = +1,48$, valeur positive comme 1,98; mais un peu moindre, et trop faible pour les motifs déjà signalés. Le chiffre $+1,98$ me paraît le plus probable.

Cette chaleur de combinaison est de l'ordre de grandeur de la chaleur ($+1,1 \times 2 = 2,2$) dégagée par l'union de l'acide azotique anhydre avec l'eau, tous les corps étant solides. Elle peut être rapprochée de la chaleur dégagée par les réactions des éthers gazeux rapportées au même volume gazeux. On a, en effet, d'après mes expériences (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 334, 344, 346) :

Décomposition des éthers par l'eau (état gazeux) :

Ether chlorhydrique, $C^4H^5Cl + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + HCl$... $+2,7$ environ,
Ether iodhydrique, $C^4H^5I + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + HI$..... $+1,3$ environ,
Ether acétique, $C^4H^4(C^4H^4O^4) = C^4H^6O^4 + C^4H^4O^4$..... $+5,4$.

Formation de l'éther ordinaire (gaz) :

$$2C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + H^2O^2 \ldots\ldots \quad +3,0.$$

En résumé, l'expérience indique qu'*il y a dégagement de chaleur dans la réaction du chloral gazeux sur l'eau gazeuse, avec formation d'un composé gazeux* : l'hydrate de chloral gazeux

existe donc véritablement, comme composé distinct d'un simple mélange des deux vapeurs. Telle est la conclusion qui résulte de ces mesures. Cette conclusion est conforme aux résultats obtenus par M. Troost, par l'étude des tensions de dissociation. Elle est appuyée par ce fait déjà signalé, que le chloral anhydre en vapeur ne se combine pas instantanément avec l'eau ; mais il s'y condense d'abord en nature, sous la forme d'une huile, qui ne se dissout que peu à peu, même par l'agitation ; tandis que l'hydrate de chloral en vapeur se condense au contraire sous l'eau à l'état d'hydrate cristallisé, si l'on n'agite pas ; ou bien il s'y dissout immédiatement, si l'on agite, mais sans manifester la moindre trace de chloral anhydre.

Sur les propriétés physiques de la quercite; par **L. PRUNIER.**

Cristallographie. — La quercite appartient au cinquième système; son étude cristallographique est due à de Sénarmont, dont voici les mesures (d'après Rammelsberg, transportées dens la notation usuelle).

Observé $\begin{cases} m\,h^1 = 143°,15' \\ p\,h^1 = 111°,3' \\ h^1\,a^1 = 122°,40' \end{cases}$ $\quad e^1\,e^1 = \begin{cases} 108°,52 \\ 71°,8' \end{cases}$

$m\,m = \begin{cases} 73°,30' \\ 106°,30' \end{cases}$ $\quad p\,e^1 = \begin{cases} 144°,26' \\ 35°,34' \end{cases}$

$p\,a^1 = \begin{cases} 126°,17' \\ 53°,43' \end{cases}$ $\quad p\,m = \begin{cases} 106°,44' \\ 73°,16' \end{cases}$

$m\,a^1 = \begin{cases} 115°,37' \\ 64°,23' \end{cases}$

Les paramètres sont : $a : b : c = 0,8001 : 1 : 0,7662$.

Les trois premiers angles ont servi à calculer le reste. Ces résultats ont été vérifiés expérimentalement, et les chiffres d'un grand nombre de mesures fournissent une moyenne qui se rapproche beaucoup des valeurs ci-dessus. J'ajouterai les angles suivants qui se présentent aussi très-fréquemment :

$a^1\,e^1 = \begin{cases} 60°,10' \\ 119°,50' \end{cases}$ $\quad m\,e^1 = \begin{cases} 84°,32' \\ 95°,28' \end{cases}$

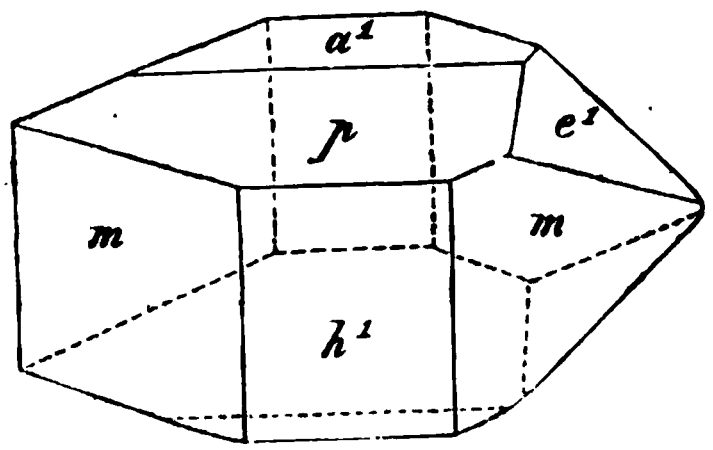


Fig. 1.

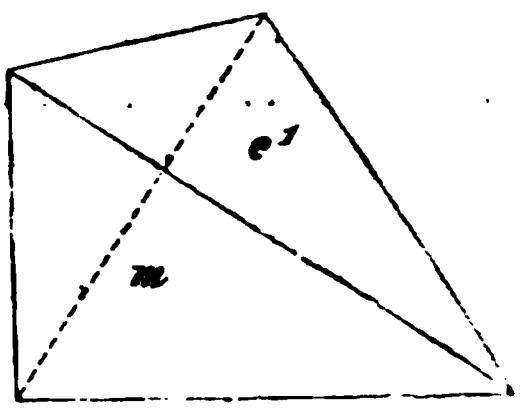


Fig. 2.

De Sénarmont fait remarquer avec beaucoup d'exactitude que les faces sont striées verticalement et peu brillantes:

Enfin il note une *tendance* à *l'hémiédrie*.

La forme la plus habituelle pour la quercite cristallisée dans l'eau ou l'alcool très-dilué est le prisme clinorhombique *p m* modifié par les faces h^1 : a^1 : e^1. Les faces e^1 sont toujours à droite et indiquent l'hémiédrie, sous une forme semblable à celle qu'on rencontre notamment dans le sucre ordinaire.

Sur les cristaux de quercite les faces e^1 se développent assez pour former avec les *faces* un pointement à quatre faces.

L'hémiédrie *plagièdre* résulte ici de la combinaison du prisme clinorhombique holoèdre, avec l'hémièdre à faces inclinées $e^1 e^1$.

Les choses se passent ainsi dans la majorité des cas.

Mais j'ai été à même d'observer en outre un cas d'hémiédrie non superposable réduite en quelque sorte à sa simplicité théorique. Dans certaines conditions en effet, la quercite cristallise en tétraèdres, complétement isolés, formés par deux faces *m* et deux faces e^1.

Ce sont des *tétraèdres droits*, les couples de faces hémiédriques *parallèles* étant réduits aux faces *m*, et combinés aux faces e^1 (hémiédrie à faces *inclinées*) également réduites à deux.

J'ai cru rencontrer aussi les mêmes faces e^1 combinées avec un couple *p*. a^1. Malheureusement les cristaux, assez mal conformés, ne se prêtent pas à des mesures d'angles suffisamment rigoureuses pour qu'on puisse répondre de leur exactitude.

II. *Pouvoir rotatoire*. — Conformément aux propriétés cristallographiques de la quercite, cette substance agit sur la lumière

polarisée, elle est *dextrogyre* ainsi que cela résulte des expériences de M. Berthelot (1).

Les mesures ont été reprises dans des conditions variées, et avec des échantillons de provenances très-différentes.

Le polarimètre employé est muni de la modification Jelett-Cornu.

Voici les données fournies par une observation :

Quercite pure..... 2 grammes.

Eau distillée..... 25 centimètres cubes.

Volume total..... 26,1 id. id.

Déviation . ..... 3° 44′ (Moyenne d'une vingtaine de lectures).

Longueur du tube. 2 décimètres. Température 16°. La formule $\alpha D = \frac{\alpha V}{l a} = 24° 16'$.

(D'après la notation proposée par M. Ribau.)

Les autres observations sur la quercite régénérée de ses combinaisons chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques, acétiques, butyriques, etc., ont fourni des valeurs comprises entre 23° 50′ et 24° 30′.

La moyenne des observations les plus exactes et les plus concordantes conduit à une déviation de 24° 17′.

Pour une même concentration de la liqueur, la température ne modifie pas sensiblement le pouvoir rotatoire, du moins entre 15° et 70°. La dilution est également sans influence appréciable.

III. *Densité.* — La densité de la quercite a été prise : 1° à l'état solide ; 2° en solution dans l'eau.

La densité de la quercite solide a été prise à + 13° par la méthode du flacon.

Voici les données d'une expérience :

Quercite pure	=	3gr,539.
Quercite et éther	=	16 ,898.
Même volume d'éther	=	14 ,976.
Même volume d'eau	=	20 ,685.
D'où l'on déduit D	=	1,5845 à + 13°.

On sait que la formule de la mannite ne diffère de celle de la quercite que par les éléments de l'eau H^2O^2. J'ai cherché s'il

(1) Berthelot, *Chimie fondée sur la synthèse*, t. II, p. 218. Propriétés de la quercite. — Le premier chiffre du nombre indiqué pour le pouvoir rotatoire paraît affecté d'une faute d'impression (33°,5 au lieu de 23°,5).

n'existait pas une relation entre la densité de la mannite, et celle de la quercite et de l'eau. Cette dernière étant calculée à l'état solide.

Pour cela, j'ai pris d'abord la densité de la mannite dans les mêmes conditions que ci-dessus. Elle est de 1,521.

Or, si l'on ajoute le produit de la densité par la molécule $1,584 \times 1,64 + 18 \times 0,920$.

Pour la quercite solide $C^{12}H^{12}O^{10}$ avec eau solide, H^2O^2,

puis, qu'on divise le tout par la molécule 182 de la mannite

$$C^{12}H^{14}O^{12},$$

on arrive à 1,519. Or la densité expérimentale de la mannite a été trouvée de 1,521.

La différence des volumes atomiques répond donc à celle des formules pour ces deux corps doués de la même fonction chimique, bien que distincts d'ailleurs à plus d'un point de vue.

La densité de la quercite en solution dans l'eau, a été prise également dans des conditions variées. Une première série de déterminations a été faite à +20° dans des liqueurs d'abord sursaturées, puis saturées, enfin diluées.

On y a joint d'autres déterminations effectuées sur une même liqueur non saturée (nos 2, 3, 4, 5) à différentes températures, puis sur des liqueurs sursaturées (nos 16, 17, 18), en faisant aussi varier la température.

Enfin, pour chaque expérience, on a calculé la contraction moléculaire correspondant à la dissolution. Ces valeurs figurent à la quatrième colonne du tableau suivant, où l'on a réuni tous les résultats.

Nos D'ORDRE.	POIDS de quercite pour 100 de solution.	TEMPÉRATURE.	DENSITÉ par rapport à l'eau à la même température.	CONTRACTION.	OBSERVATIONS.
1	2,000	20°	1,0136	$\frac{1}{27}$	Liq. non saturée.
2	3,394	20°	1,0189	$\frac{1}{27}$	»
3	id.	15°	1,0183	$\frac{1}{27}$	»
4	id.	27°	1,0191	$\frac{1}{27}$	»
5	id.	38°	1,0192	$\frac{1}{27}$	»
6	4,800	20°	1,0237	$\frac{1}{27}$	»
7	5,387	20°	1,0269	$\frac{1}{27}$	»
8	6,418	20°	1,0311	$\frac{1}{27}$	»
9	7,210	20°	1.0353	$\frac{1}{27}$	»
10	8,090	20°	1.0394	$\frac{1}{27}$	»
11	9,126	20°	1.0438	$\frac{1}{27}$	»
12	9,126	12°	1.0457	$\frac{1}{26,5}$	Liq. saturée.
13	9,780	20°	1.0450	$\frac{1}{27}$	Liq. non saturée.
14	11,260	20°	1 0488	$\frac{1}{27}$	Liq. saturée.
15	11,400	20°	1.0543	$\frac{1}{26}$	Liq. sursaturée.
16	12,400	20°	1.0558	$\frac{1}{25}$	Liq. sursaturée.
17	12,400	26°	1.0544	$\frac{1}{26}$	Liq. légèr. sursaturée.
18	12,400	36°	1.0540	$\frac{1}{27}$	

On voit de suite que, pour toutes les liqueurs non saturées, la contraction offre une valeur sensiblement uniforme ($^1/_{27}$) tout à fait comparable à celle ($^1/_{28}$) du sucre ordinaire observé dans des conditions analogues.

Dans les liqueurs sursaturées, la contraction atteint $^1/_{26}$ et même $^1/_{25}$; la densité s'élève en proportion.

La dernière expérience, n° 18, montre que pour une liqueur sursaturée (n° 17) dont on élève la température, la densité s'abaisse en même que la contraction diminue, en sorte que l'on revient à la valeur $^1/_{27}$ qui est commune aux liqueurs non saturées.

De même, les nos 2, 3, 4, 5 font voir que pour une liqueur non saturée la température n'a pas d'influence sensible sur la densité, c'est-à-dire que le coefficient de dilatation se confond sensiblement avec celui de l'eau, dans les limites de l'expérience.

La solubilité de la quercite dans l'eau froide n'est pas très-considérable. La solution s'effectue assez lentement et la liqueur saturée à +20° contient 11 % (environ 1/9 de quercite) ; à +20° la liqueur saturée n'en retient plus que 9 % ou environ 1/11.

Sur la synthèse de l'indol; par M. Maurice PRUD'HOMME.

MM. Bæyer et Caro ont annoncé, pour prendre date (1), qu'ils ont obtenu l'indol en décomposant l'éthylaniline par la chaleur rouge. Je rappellerai qu'en 1873, au laboratoire de la Sorbonne, je suis arrivé à produire cette transformation en partant des bases obtenues par M. Hofmann par l'action du bibromure d'éthylène sur l'aniline. Ces bases sont au nombre de trois et sont isomériques :

L'éthylène-phénylamine $(C^2H^4)(C^6H^5)Az$.

La diéthylène-diphényldiamine $(C^2H^4)^2(C^6H^5)^2Az^2$.

La triéthylène-triphényltriamine $(C^2H^4)^3(C^6H^5)^3Az^3$.

Le produit brut de la réaction de l'aniline sur le bibromure d'éthyline, distillé avec la poudre de zinc, donne l'odeur caractéristique de l'indol et de l'indigo.

On arrive à de meilleurs résultats en purifiant le produit de la réaction, qu'on débarrasse du bromhydrate d'aniline formé, et dont on précipite les bases par l'addition d'un alcali.

Celles-ci sont préalablement oxydées par l'acide chromique ou l'acide azotique, puis fondues avec de la poudre de zinc. Parmi les différents corps auxquels cette réaction donne naissance, se trouve l'indol. On l'a caractérisé par ses principales propriétés, l'odeur, le point de fusion, la combinaison instable avec l'acide chlorhydrique, le précipité d'azotite d'indol avec l'acide azotique fumant.

Il se forme dans les différentes réactions oxydantes ou réductrices, à température plus ou moins élevée, ou par l'action de la chaleur seule, outre l'indol d'autres corps, probablement de la série de l'indigotine.

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, n° 12, 1877.

Cette note ne tend pas à une réclamation de priorité. Le procédé de MM. Bæyer et Caro n'est pas identique au mien, et je n'entends même point me réserver la continuation de ce travail, que des circonstances m'ont empêché et m'empêchent encore de poursuivre.

Société chimique russe. — Séance du 8/20 septembre 1877. — Correspondance de Mlle J. LERMONTOFF.

M. Sagoumenny fait une communication au nom de M. Zinin sur l'acide amarique et sur ses homologues.

L'acide amorique a été obtenu en traitant à chaud la benzamarone, préalablement purifiée, par la potasse alcoolique, en ayant soin d'éviter autant que possible le contact de l'air. L'analyse de cet acide, ainsi que de plusieurs de ses sels a conduit à la formule $C^{46}H^{42}O^{6}$. C'est un acide bibasique; son anhydride a pour formule $C^{46}H^{36}O^{4}$.

L'action des alcalis sur l'anhydride amarique produit, à une température de 200°, une décomposition qui trouve son expression dans l'équation suivante :

$$C^{46}H^{36}O^{4}+4KHO=2C^{16}H^{15}KO^{2}+2C^{7}H^{5}KO^{2}+H^{2}).$$

Il se forme, avec un dégagement d'hydrogène, de l'acide benzoïque et un autre acide, que l'auteur nomme *acide pyroamarique*, qui fond à 94° et dont la formule rationnelle est

$$C^{6}H^{3}(C^{7}H^{7})C^{2}H^{5}.CO^{2}H \text{ (acide benzyléthylbenzoïque.)}$$

La benzamarone, étant traitée par la potasse et l'alcool isobutylique, donne naissance à *l'acide isobutylamarique*, dont l'anhydride subit à son tour une décomposition analogue à celle de l'anhydride amarique et donne lieu à la formation de l'acide benzylisobutylbenzoïque.

$$C^{6}H^{2}(C^{7}H^{7})(C^{4}H^{9})CO^{2}.$$

La même réaction avec les alcools méthylique et amylique n'a pas fourni de résultats nets : il se forme des produits résineux incristallisables, peu propes à l'analyse.

Un mémoire détaillé sur l'acide amarique et sur ses homologues a été publié dans les *Bulletins de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg*.

M. Wold. Alexeeff fait connaître ses recherches sur l'aldéhyde propionique.

L'aldéhyde propionique a été préparée par la distillation d'un mélange des sels de l'acide propionique et de l'acide formique. Le produit de la distillation, traité par une solution de bisulfite alcalin, et ensuite mis en liberté par la soude, a été traité par l'acide sulfhydrique en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique.

La substance formée dans cette réaction possède la formule : $C^3H^6O + C^3H^6S$.

L'action plus prolongée de l'acide sulfhydrique produit une substance huileuse, plus lourde que l'eau, dont la nature n'a pas encore été constatée. L'auteur poursuit ses recherches.

M. Th. Wilm annonce que l'action de l'éther chlorocarbonique sur une solution alcoolique de cyanate de potassium donne lieu à la formation de l'éther allophanique et de l'éther carbonique.

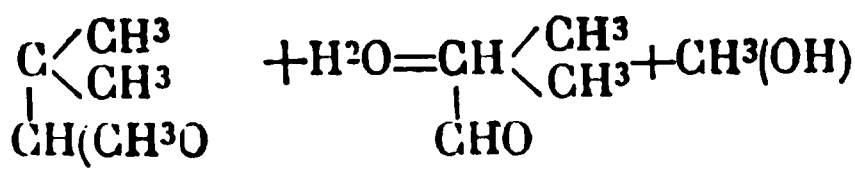
M. Lubavine communique une notice préliminaire de M. Kern sur un nouveau métal : le davyum. *Voir* plus loin, page 566.

M. Menschoutkine entretient la Société des résultats de ses recherches sur l'influence de l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés. L'auteur décrit la méthode employée, ainsi que ses recherches sur la formation des éthers acétiques des alcools primaires. Ce travail n'est pas susceptible d'un court résumé ; il sera publiée *en langue française* dans les *Mémoires de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbocrg*.

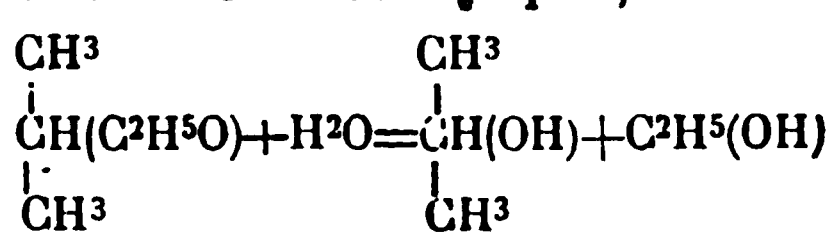
Séance du 6/18 *octobre* 1877.

M. Boutlerow donne lecture d'un travail de M. Eltekoff sur la transformation des éthers isocrotyliques. Dans son premier article sur le même sujet (Correspondance du 11/22 mars 1877), l'auteur a proposé d'exprimer la transformation des éthers isocrotyliques sous l'influence de l'acide sulfurique par les équations suivantes :

$$\begin{array}{l} C\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \\ \| \\ CH(C^2H^5O) \end{array} + H^2O = \begin{array}{l} CH\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \\ | \\ CHO \end{array} + C^2H^5(OH)$$

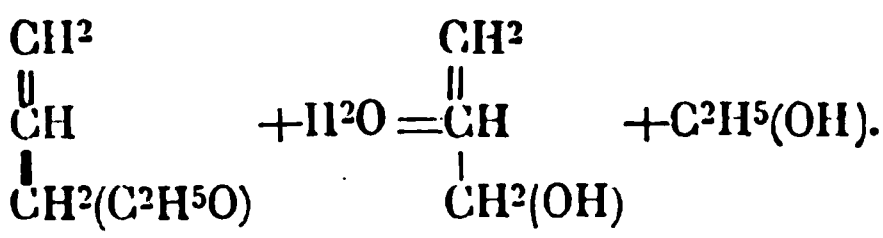


La justesse de cette supposition a été confirmée par la présence des alcools éthylique et méthylique parmi les produits de la réaction. L'alcool éthylique a été constaté par son point d'ébullition (76°), ainsi que par sa transformation en éther acétique et en iodure correspondant. L'auteur a de plus étudié l'action de l'acide sulfurique sur les éthers éthylique, amyléthylique et isopropyléthylique. Les premiers n'ont subi aucune transformation, tandis que l'éther isopropyléthylique a été décomposé dans le même sens que les éthers isocrotyliques, selon l'équation :



L'auteur conclut de ces faits que les éthers appartenant à la série des alcools secondaires sont seuls susceptibles de subir la décomposition citée plus haut, tandis que les éthers des alcools primaires n'éprouvant, dans les mêmes circonstances, aucun changement. L'auteur a vainement cherché la présence de l'acétone parmi les produits de décomposition des éthers isocrotyliques; sa formation au point de vue théorique lui paraît aussi peu vraisemblable. L'on ne peut concevoir que difficilement, que le dédoublement des éthers isocrotyliques ait lieu à l'endroit où deux atomes de carbone sont unis par deux atomicités ; un dédoublement analogue n'ayant lieu que dans les réactions d'oxydation. L'action de l'acide sulfurique sur l'éther de l'alcool allylique prouve la justesse de cette supposition.

Cette réaction a lieu suivant l'équation :



Il se forme un mélange d'alcool allylique et d'alcool éthylique.

La facilité relative avec laquelle s'effectue ce dédoublement, comparé à celui de l'éther éthylique, fait supposer à l'auteur que la propriété des éthers de subir une décomposition sous l'influence de l'acide sulfurique dépend non-seulement de leur nature primaire ou secondaire, mais aussi de leur degré de saturation.

En effet la décomposition de l'éther propargylique

$$\begin{array}{l} CH \\ | \\ C \\ | \\ CH^2(C^2H^5O) \end{array}$$

en alcools éthylique et propargylique a lieu avec une beaucoup plus grande facilité que dans le cas des éthers des alcools allylique et éthylique.

M. Boutlerow communique les résultats d'un travail de M. Eltekoff sur la transformation de l'éthylidène en éthylène.

En faisant agir le cuivre métallique sur le thialdéhyde CH^3CHS, l'auteur a obtenu un butylène de la constitution $\begin{array}{l} CH\text{-}CH^3 \\ CH\text{-}CH^3 \end{array}$.

La réaction doit donc être exprimée par l'équation :

$$2\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHS \end{array} + Cu^2 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} + 2CuS;$$

l'auteur en tire la conclusion que l'éthylidène se comporte tout à fait comme le méthylène ; que deux molécules d'éthylidène, ne pouvant exister à l'état de liberté, se soudent, et qu'en outre l'éthylidène ne peut se transformer en éthylène au moment de sa formation.

M. Wischnegradsky fait connaître les recherches de M. Eltekoff sur les différents amylènes contenus dans l'amylène commercial.

L'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique de fermentation donne lieu à la formation de quatre amylènes différents :

Deux de ces amylènes, l'isopropyléthylène $CH^2{=}CH\text{-}CH\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$

et le méthyléthyléthylène asymétrique $CH^2{=}C\begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \end{cases}$

sont les produits directs de la déshydratation des deux alcools correspondants contenus dans l'alcool amylique de fermentation, tandis que les deux autres, le triméthyléthylène et le méthyléthyléthylène symétrique.

$$CH^3\text{-}CH = C\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}\!\!>C = CH\text{-}C^2H^5$$

doivent être envisagés comme résultant d'une transformation moléculaire des deux premiers.

Lorsqu'on traite l'amylène commerciél par l'acide sulfurique dilué (2 vol. d'acide pour 1 vol. d'eau), le triméthyléthylène et le méthyléthyléthylène asymétrique passent en dissolution, tanque l'isopropyléthylène forme une couche huileuse à la surface du mélange. Sa nature a été démontrée par sa transformation en isopropyléthylène.

Outre ces trois hydrocarbures, dont la constitution a été définie avec précision, l'amylène commercial contient un quatrième amylène, que M. Wischnegradsky a supposé avoir la constitution d'un propyléthylène et que l'auteur considère comme un méthyléthyléthylène symétrique. Il a été transformé en un nouveau valérylène (point d'ébullition 51°-52°) qui ne forme point de précipité argentique et qui doit par conséquent avoir pour constitution :

$$\begin{array}{l} C\text{-}C^2H^5 \\ \| \\ C\text{-}CH^3 \end{array}$$

L'auteur appuie en outre sa supposition sur l'existence d'une réaction analogue dans la série butylique. En effet, d'après les expériences de M. Nevolé (1), l'alcool isobutylique étant traité par le chlorure de zinc donne naissance à deux hydrocarbures non saturés de la formule

$$CH^2 = C\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \quad \text{et} \quad CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3$$

Le dernier doit être envisagé comme le résultat d'une transformation moléculaire du premier, car il ne peut se former directement par l'alcool isobutylique.

Il est naturel de supposer que l'alcool amylique actif en fermentation, étant l'homologue de l'alcool butylique, se comporte comme ce dernier.

La formation du méthyl-propyl-carbinol par l'action de l'acide iodhydrique sur cet amylène, constatée par M. Wischnegradsky, s'explique aussi avec facilité.

M. Menschoutkine fait connaître ses expériences sur l'influence de l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés. L'auteur traite de la troisième partie de son travail, savoir les recherches sur la formation des éthers acétiques des alcools

(1) *Bulletin de la Société chimique*, XXIV, 182.

secondaires. Dans l'impossibilitè de faire un court résumé nous dirons encore une fois que le travail *in extenso* paraîtra dans les *Mémoires de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg*.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Action du brome et du bromure de soufre sur l'hydrogène sulfuré; par M. A. NAUMANN (1).

La décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'iode est une réaction thermonégative ($I^2+H^2S=2HI+S$ absorberait — 16 cal.,5); la dissolution du gaz iodhydrique dans l'eau est au contraire une réaction thermopositive ($2HI+eau=+39$ cal.), mais la chaleur dégagée va en diminuant à mesure que la solution se sature. D'après ces données, sans tenir compte des chaleurs de dissolution de l'iode et de l'hydrogène sulfuré, qui ne peuvent changer le sens du phénomène, on voit que la décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'iode en présence de l'eau doit tendre vers une limite qui sera atteinte lorsque la réaction thermonégative neutralisera la réaction thermopositive. Dans un travail antérieur, l'auteur a vérifié par l'expérience ces déductions théoriques. (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 177.)

Le choses doivent se passer tout autrement lorsqu'on fait agir le brome sur l'hydrogène sulfuré; $Br^2+H^2S=2HBr+S$ dégageant $+12^{cal},5$, la décomposition doit avoir lieu dans toutes les conditions et doit être complète.

Le brome liquide transforme l'hydrogène sulfuré en gaz bromhydrique et en bromure de soufre liquide contenant 61 à 66 % de brome; ce bromure de soufre n'est décomposé que très-lentement par un excès d'hydrogène sulfuré et il se convertit peu à peu en une masse visqueuse opaque, d'un jaune foncé, devenant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1574.

solide à la fin et contenant encore une certaine quantité de brome.

Si l'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau de brome, en ajoutant du brome à mesure qu'il disparaît, on observe un dégagement de chaleur considérable et le liquide se charge de plus en plus en acide bromhydrique ; il se forme en même temps une petite quantité d'acide sulfurique. Lorsque le liquide est saturé de gaz bromhydrique, la réaction ne s'arrête nullement et l'hydrogène sulfuré qui entre dans l'appareil, en sort complétement transformé en gaz bromhydrique. Dès que la solution bromhydrique a atteint un certain degré de concentration, il se produit une petite quantité de bromure de soufre.

Nouvelles recherches sur les combinaisons du groupe du tantale et sur un nouveau métal, le neptunium; par **M. R. HERMANN** (1).

L'auteur donne le nom de *neptunium* à un nouveau méta dont il pense avoir constaté l'existence dans un mélange de colombite et de ferro-ilménite, originaire de Haddam. Nous ferons remarquer que l'auteur admet toujours parmi les métaux du groupe du tantale l'existence de l'ilménium signalé par lui autrefois, existence qui est plus que problématique d'après les recherches de M. Marignac.

Pour séparer le neptunium des autres métaux du même groupe, il les transforme tous en fluosels de potassium, qu'il dissout dans 40 fois leur poids d'eau bouillante. Par le refroidissement, le fluotantalate de potassium cristallise en prismes déliés et les eaux-mères fournissent successivement, par leur concentration, la fluoniobate et le fluo-ilmanate de potassium. Les dernières eaux-mères retiennent le fluoneptunate de potassium.

On les étend d'eau, on les fait bouillir et on y ajoute un excès de soude : il se forme ainsi un précipité amorphe qui est le neptunate de sodium, mélangé de petits cristaux de niobate, qu'on dissout par des traitements à l'eau bouillante. La neptunate insoluble est ensuite fondue avec du bisulfate de potassium et le produit fondu est épuisé par l'eau bouillante qui laisse l'acide neptunique.

L'acide fluorhydrique est le seul acide qui dissolve l'acide nep-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xv, p. 105.

tunique. Cette solution n'est pas précipit
ammonique ne dissout ni ne colore l'hyd

Comme le fluorure tantalique, le fluor
tion étendue donne avec la soude un pr
luble dans l'eau bouillante, ce qui le dis
niobium et d'ilménium qui donnent des
niobate et d'ilménate de sodium, soluble
bouillante.

Le neptunium se distingue du tantale
lité de son fluosel potassique.

Chauffé avec du sel de phosphore da
l'acide neptunique se colore en *jaune*.

Le poids atomique du neptunium, dédu
fluosel, auquel l'auteur assigne la form
est égal à 118. (L'auteur attribue au nio
114,2, avec la formule NbO^3 pour l'anhyd
cette formule doit s'écrire Nb^2O^5, avec N

L'auteur déduit pour le volume aton
nombre 18,0 et pour la densité, 6,55

L'hydrate niobique, obtenu par la fusi
sel de sodium avec le bisulfite de potassiu

$$Np^4O^7+15H^2O$$

Densité de l'acide neptunique calciné = 4

Nous ne pouvons pas suivre l'auteur d
des combinaisons niobiques, iliméniques e
il assigne des formules incompatibles a
plus précises dues aux recherches de MM

Sur un nouveau métal, le davyum; pa

Ce nouveau métal, appartenant au g
nommé *Davyum*, en l'honneur de M. Davy

Le sable platinifère d'où il a été reti
tion :

Platine .....
Iridium .....
Rhodium .....

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 72, 623 et 66

Osmium	1,35
Palladium	1,20
Fer	6,45
Ruthénium	0,29
Cuivre	1,02
	100,09

Les eaux-mères obtenues après la séparation du rhodium et de l'iridium par le procédé Bunsen étaient chauffées avec un excès de chlorure et de nitrate d'ammonium. Le précipité rouge ainsi obtenu a laissé par la calcination une mousse métallique qui, fondue au chalumeau oxyhydrique, a fourni un culot d'un blanc d'argent pesant $0^{gr},27$ (provenant de 600 grammes de minerai); c'est le davyum.

La densité du davyum est égale à 9,388 à 25°. Ce métal est dur, mais malléable au rouge. Il est facilement attaqué par l'eau régale et très-faiblement par l'acide sulfurique bouillant. La potasse donne dans ses solutions un précipité jaune (hydrate de davyum); l'hydrogène sulfuré un précipité brun, qui est noir après dessiccation et qui est facilement attaqué par les sulfures alcalins. Le sulfocyanate de potassium donne avec la solution de chlorure de davyum une solution rouge; il y a précipité rouge si les solutions sont concentrées; le sulfocyanate de davyum cristallise en cristaux rouges par le refroidissement de la solution concentrée; si on le calcine, il se transforme en une poudre noire.

On obtient un cyanure double de davyum et de potassium cristallisé en dissolvant le chlorure de davyum dans une solution de cyanure de potassium. L'acide cyano-davyque est très-instable; on l'obtient en décomposant le sel de plomb par H^2S.

Le chlorure de davyum est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il forme des cristaux non déliquescents. Il donne avec les chlorures de potassium et d'ammonium des sels doubles insolubles dans l'eau et très-solubles dans l'alcool absolu; le sel double sodique est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool; cette réaction est très-caractéristique.

Il ne paraît exister qu'un seul chlorure de davyum.

Le poids atomique de davyum, d'après les déterminations de M. Alexeeff, paraît être intermédiaire entre 150 et 154. Le spectre du davyum, observé en faisant volatiliser le métal entre les charbons de la lampe électrique, présente une raie entre A et B, deux

raies entre B et C ; 3 entre C et D et entre D et E ; 2 entre E et F et un plus grand nombre entre F et G et entre G et H.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'argent par la méthode de M. Volhard ; par M. E. DRECHSEL (1).

Lorsqu'on agite du chlorure d'argent récemment précipité avec une solution de sulfocyanate d'ammonium ou de potassium, il se produit une double décomposition donnant naissance à du sulfocyanate d'argent et du chlorure d'ammonium ou de potassium ; si le chlorure d'argent a été employé en excès, la solution filtrée ne donne plus de réaction avec le chlorure ferrique, ce qui a lieu au contraire avec le précipité traité par l'acide chlorhydrique. De même, la solution rouge du sulfocyanate ferrique est décolorée par le chlorure d'argent, seulement le précipité resté en suspension contient du sulfocyanate ferrique, car si on le traite par HCl étendu, le liquide se colore en rouge.

Il suit de là que si l'on veut doser l'argent dans une liqueur renfermant, outre l'argent dissous, du chlorure (ou du bromure) d'argent d'après la méthode de M. Volhard (2) il faut préalablement séparer le précipité par filtration.

Sur l'emploi du tannin dans l'analyse des eaux ; par M. H. KAEMMERER (3).

M. Lefort a attiré l'attention en 1873 sur la présence probable de la gélatine dans les eaux des terrains avoisinant les cimetières. L'auteur confirme cette observation sur trois eaux différentes et l'appuie d'analyses effectuées sur les eaux d'un puits situé dans une fabrique de gélatine. Le réactif dont il se sert pour caractériser cette substance est le tannin. Comme la présence des sels minéraux peut retarder la précipitation de la géla-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XV, p. 191.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXII, p. 64.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. XIV, p. 322.

tine, ou matières analogues, par le tannin, il est nécessaire quelquefois de laisser le réactif en contact avec l'eau pendant 24 heures.

Toutes les eaux qui se troublent par le tanin doivent être rejetées de la consommation.

Sur le dosage de l'albumine dans le sérum et dans le lait : par M. J. PULS (1).

Pour doser l'albumine dans le sérum, l'auteur l'acidule d'acide acétique et l'additionne d'alcool jusqu'à ce que le mélange renferme 70 °/₀ de ce dernier. Il fait bouillir et lave le précipité d'abord avec de l'alcool à 70 centièmes, puis avec de l'alcool absolu. Le précipité est séché et pesé ; puis incinéré. Le poids des cendres doit être retranché du poids de la matière sèche.

La solution alcoolique filtrée est exempte d'albumine. L'auteur a trouvé ainsi, dans 7 expériences, des quantités d'albumine variant de 7,92 à 7,99 °/₀.

Il a trouvé de même dans le lait de vache 3,40 à 3,43 °/₀ d'albumine et a constaté que le sucre de lait est soluble dans l'alcool et qu'il n'influe pas, par conséquent, sur les résultats. Le lait de femme renferme 0,95 °/₀ d'albumine.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur l'emploi du cyanure jaune dans la dorure galvanique ; par M. Ed. EBERMAYER (2).

On fait, dans une capsule de 4 litres environ, une dissolution de 300 grammes de cyanure jaune, de 100 grammes de carbonate de potasse et de 50 grammes de sel ammoniac. D'autre part, on dissout 100 grammes d'or dans l'eau régale, on chasse l'excès d'acide et on redissout le chlorure d'or dans 1 litre d'eau (volume total). On ajoute 200^{cc} de cette solution à la solution de cyanure jaune, en versant peu à peu ; le mélange se colore en bleu, mais

(1) *Pflüger's Archiv*, t. XIII, p. 176.
(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXIV, p. 631.

la coloration disparaît peu à peu par l'ébullition, pour faire place à un précipité d'oxyde ferrique. On laisse refroidir, on filtre et on amène le liquide à 5 litres. C'est le bain de dorure. Comme il est assez mauvais conducteur et qu'il laisse déposer de l'oxyde de fer sur les anodes, l'auteur y ajoute une petite quantité de cyanure de potassium ; mais cette quantité ne doit pas être suffisante pour qu'il se dégage de l'acide cyanhydrique à l'ébullition. La dorure a lieu à 40 ou 50°.

Quand le bain cesse de produire une belle dorure, on y ajoute de nouveau 200cc de solution de chlorure d'or (cela a déjà lieu après le dépôt des $^4/_{10}$ de l'or) et l'on continue de même jusqu'à l'addition de la totalité du chlorure d'or. Si on voulait l'utiliser pour une nouvelle addition de chlorure d'or, il faudrait y ajouter un dixième de la quantité des sels ci-dessus.

Pour régénérer l'or resté dans le bain lorsque celui-ci n'est plus propre à la dorure, l'auteur le précipite par voie galvanique sur une lame de cuivre ; mais cet or doit être purifié dans les ateliers d'affinage.

Le procédé ci-dessus a pour but d'éviter l'emploi, si nuisible au point de vue hygiénique, de grandes quantités de cyanure de potassium.

De l'emploi de la chlorhydrine dans la tannerie ; par M. SEDLON (1).

Depuis que M. Knapp a montré que le jaune d'œuf agit principalement par l'huile qui s'y trouve émulsionnée, on a souvent cherché à y substituer d'autres huiles à l'état de division. L'auteur propose d'employer une émulsion d'huile dans la chlorhydrine, préparée par la glycérine et l'acide chlorhydrique.

Sur un outremer argentique ; par M. Ch. HEUMANN (2).

Lorsqu'on fait digérer l'outremer bleu avec une solution de nitrate d'argent, on obtient d'après M. Unger un outremer vert, renfermant de l'argent à la place du sodium. L'auteur a reconnu

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXXIV, p. 109.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 991.

que cet outremer vert n'est pas un produit homogène, mais qu'il renferme des particules d'argent métallique. Dans le fait, le sodium est presque totalement enlevé à l'outremer, et si l'on prolonge la digestion avec le nitrate d'argent à 100°, la couleur passe du vert foncé au vert jaunâtre; si l'on examine alors le produit à la loupe, on y distingue en grande abondance de petits grains jaunes, mêlés de particules d'argent métalliques et d'outremer bleu non modifié. Les grains jaunes peuvent être en partie séparés par lévigation; on peut, en outre, enlever l'argent par digestion avec une solution d'iodure iodurée de potassium, puis de cyanure de potassium.

L'expérience fut répétée en faisant digérer à 120° en tubes scellés l'outremer bleu avec une solution de nitrate d'argent. La réaction est terminée après quelques heures. Il y a dans les tubes une légère pression, due à du gaz azote, et la solution primitivement neutre est devenue acide. Quant à l'outremer, il s'est transformé en grains vitreux, sans apparence cristalline, d'un jaune serin vif.

Séparés des particules d'argent et séchés à 140°, ces grains ont donné à l'analyse 48 % d'argent, 9,11 d'aluminium, 1,15 de sodium, 4,68 de soufre (dont 0,67 à l'état de sulfate) et 10,46 de silicium.

Les acides décomposent facilement ce grains jaunes en produisant de la silice gélatineuse. Si l'on emploie l'acide chlorhydrique, l'argent se dépose en partie à l'état de chlorure, en partie à l'état de sulfure; *il n'y a pas dégagement de* H^2S. Ce corps est un outremer jaune, à base d'argent.

L'outremer vert se comporte comme l'outremer bleu à l'égard du nitrate d'argent.

Sur un procédé de solidification du sulfure de carbone; par M. MERCIER (1).

En traitant les huiles, surtout les huiles siccatives, par le chlorure de soufre, on les transforme en une matière sulfurée solide, transparente et possédant l'élasticité du caoutchouc. Si, au moment du mélange, on ajoute un liquide volatil, soluble dans l'huile, tel que la benzine, le pétrole, le sulfure de carbone, la

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 916.

solidification s'effectue de même lentement et le liquide volatil ne s'échappe plus qu'avec lenteur. On peut obtenir de semblables mélanges renfermant jusqu'à 70 % de sulfure de carbone. On obtient facilement en une heure et demie la solidification de 400 grammes de mélange. Celui-ci est peu inflammable et le sulfure de carbone brûle seul. Il ne fond que vers 160° en une matière noire.

L'huile qui paraît le mieux se solidifier est l'huile de lin, surtout lorsqu'elle a été traitée par la litharge ou l'oxyde de manganèse. L'huile de lin ainsi solidifiée se gonfle dans le sulfure de carbone sans former une véritable solution.

Si dans la préparation de ce corps on augmente la proportion du chlorure de soufre, le mélange prend l'aspect de la corne et peut se réduire en poudre sous les doigts ; elle perd alors beaucoup plus rapidement son sulfure de carbone. Si la proportion de chlorure de soufre est de moins de 10 %, la matière produite est collante et retient énergiquement le sulfure de carbone.

Ces mélanges peuvent être employés contre le phylloxéra.

Sur le thallène ; par M. H. MORTON (1).

L'auteur a donné le nom de *thallène* à un composé fluorescent vert qu'il a rencontré parmi les produits de la distillation du pétrole qui restent comme résidu après la séparation des huiles d'éclairage. Si l'on soumet ces résidus eux-mêmes à la distillation pour en retirer les paraffines et huiles de graissage, on recueille après celles-ci, et cela lorsque le fond de l'alambic est porté au rouge, un produit goudronneux épais jaune, brun ou sépia clair. C'est ce produit, qui est obtenu industriellement en Amérique dans le traitement des pétroles, qui renferme le thallène. Pour en extraire ce dernier, on le mélange avec son volume de benzine (naphte de pétrole ou pétrole léger), on filtre ce mélange et on lave le dépôt avec de nouvelle benzine. Il reste ainsi 3 % environ d'une poudre d'un vert olive foncé, ressemblant à l'anthacène brut. On la lave à l'alcool et on la dissout dans la benzine bouillante. Celle-ci laisse une poudre noire et dissout le thallène qui se dépose par le refroidissement en petites aiguilles.

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 188. — *Poggendorff's Annalen*, t. CLIV, p. 653.

Le thallène présente la composition de l'anthracène $C^{14}H^{10}$ (l'auteur cite à cet égard les analyses de M. G.-F. Barker et de M. Tiemann); mais son point de fusion, ses relations de solubilité, ses réactions avec le chlore, le brome, l'acide picrique et les agents oxydants l'en éloignent complétement.

On a fait figurer à l'Exposition de Philadelphie, dans les noms de *pétrozcène*, *carbozcène*, *dicarbozcène*, des produits provenant des lavages à la benzine des goudrons de thallène et qui ne sont que du thallène plus ou moins impur ; celui désigné sous le nom de *percarbozcène* représente du thallène à peu près pur.

Sur les principes constituants de la coralline; par M. C. ZULKOWSKI (1).

L'auteur a purifié la coralline (produit de l'action de l'acide oxalique sur le phénol) en suivant la marche indiquée par MM. Græbe et Caro pour purifier l'acide rosolique dérivé de la rosaniline (2).

On dissout la coralline dans la soude et on sature la solution par l'acide sulfureux; il se sépare ainsi une grande quantité de résine (50 % du poids de la coralline brute) et le liquide filtré laisse déposer l'acide rosolique en croûtes cristallines dures ; mais la purification complète par ce procédé n'a pas été possible et l'auteur l'a achevée en suivant la méthode de M. Fresenius, fondée sur l'emploi de la magnésie (t. XVII, p. 427).

Le produit résineux, séparé par l'acide sulfureux, et que l'auteur nomme provisoirement *acide pseudorosolique*, est fusible dans l'eau bouillante, il durcit par le refroidissement et se dissout dans les alcalis avec une couleur rouge, qui devient presque opaque par l'addition de ferricyanure de potassium ; cette réaction a été indiquée déjà par MM. Kolbe et Schmitt pour leur coralline ; d'après H. Fresenius, elle ne se produit pas avec l'acide rosolique pur, et MM. Greebe et Caro l'attribuent à la présence d'acide leucorosolique. Dans le fait, la réaction est due à une oxydation, car elle est produite par d'autres agents oxydants. Néanmoins, le produit d'oxydation est différent de l'acide rosolique par son aspect et par la couleur violette de sa solution alcaline.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 460.

(2) Voyez *Bulletin*, t. xxi, p. 322, et le mémoire *in extenso* dans *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. clxxix, p. 184. 1875.

En résumé, la coralline de Kolbe et Schmitt est un mélange d'un produit cristallisable, l'acide rosolique, et d'un produit résineux rouge pâle, l'acide pseudorosolique. Celui-ci paraît être identique avec le produit résultant de l'action du phénol sur l'aldéhyde salicylique et décrit par MM. Liebermann et Schwarzer (t. XXVI, p. 518).

L'auteur a entrepris des expériences pour fixer la nature de l'acide pseudorosolique.

Fondue avec la potasse, la coralline donne de l'acide paroxybenzoïque.

La solution alcoolique d'acide rosolique est entièrement précipitée par la potasse alcoolique; la combinaison potassique forme un précipité violet foncé et la solution surnageante est presque incolore. Cette réaction permettra peut-être d'obtenir un sel défini de l'acide rosolique.

Recherches sur le noir d'aniline; par M. R. KAYSER (1).

L'auteur a préparé le noir d'aniline par trois méthodes différentes : par le chlorhydrate d'aniline, le chlorate de potasse et le sulfate de cuivre ; par le chlorhydrate d'aniline, le chlorate de potasse et la vanadate d'ammoniaque ; par le sulfate d'aniline, le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique.

Dans les trois cas, il a obtenu le chlorhydrate d'une base $C^{12}H^{10}Az^2.HCl$, de couleur verte. Ce sel, traité par la soude étendue, fournit la base libre, $C^{12}H^{10}O^2$, qu'il nomme *nigraniline* et qui forme une poudre d'un violet brun.

Dans la pratique, les procédés ci-dessus donnent sur tissus une couleur verte que les alcalis transforment en noir d'aniline, par élimination de HCl du sel de nigraniline, mais cette action ne doit pas aller au delà. D'autre part, si l'action de l'alcali n'est pas poussée jusque-là, il reste sur tissu un mélange de sel de nigraniline avec la nigraniline libre. C'est à cette dernière circonstance que l'auteur attribue la verdissage des noirs.

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. VIII, p. 158.

Revue des brevets français.

113838. — *Application de l'ozone au tannage des cuirs et peaux.* — LENOIR, repr. par Armengaud aîné, 45, rue Saint-Sébastien; 20 juillet, 1876.

On envoie dans les fosses un jet d'air comprimé, en filet mince, ayant subi l'action des étincelles d'induction.

113880. — *Perfectionnements dans la fabrication de la céruse.* — MARTIN, repr. par Blétry frères, 6, rue des Filles-du-Calvaire; 22 juillet.

Précipitation par l'acide carbonique d'une solution à peu près saturée d'un sel de plomb, additionnée d'une certaine quantité de litharge.

113898. — *Fabrication de la pâte à papier au moyen de l'écorce d'osier.* — DUDRUMEL et KIEFER, repr. par Thirion, 95, boulevard Beaumarchais; 24 juillet.

Ce brevet décrit un procédé mécanique ayant pour but de débarrasser les fibres de l'osier de la matière tubéreuse de l'écorce, à l'aide d'un appareil à circulation et à oscillations lentes.

113903. — *Mode de traitement par voie humide des minerais silicatés de cuivre, de nickel, de cobalt, simples ou composés en vue de l'obtention des sels métalliques ou des métaux correspondants.* — KAMIENSKY, rue Nollet, 46; 24 juillet.

L'auteur traite le minerai par un acide, notamment l'acide sulfurique. On chasse l'excès d'acide et l'on chauffe au rouge sombre, mais à une température qui ne décompose pas le sel métallique. La silice déshydratée et calcinée reste comme résidu lorsqu'on reprend la masse par l'eau, qui dissout le sel métallique.

113904. — *Perfectionnements dans la production des antiseptiques et désinfectants, applicables aussi comme véhicule pour les couleurs et vernis et pour le graissage.*—KINGZETT et ZINGLER, repr. par Barrault, 47, boulevard Saint-Martin; 24 juillet.

Action de l'air et de l'eau sur l'essence de térébenthine; la solution aqueuse renferme, d'après les auteurs du brevet, du camphre, de l'acide camphorique, et du peroxyde d'hydrogène, substances essentiellement antiseptiques et désinfectantes.

113956. — *Nouveau traitement des matières aurifères et argentifères.* — ALLAIN, à Alais (Gard); 7 août.

113959. — *Poudre destinée à empêcher l'incrustation des chaudières à vapeur, dite poudre anti-inscrutante.* — BERNAU, 19, rue Saint-Georges ; 29 juillet.

Le mélange contient 25 kilogrammes de chlorure de baryum pulvérisé ; 12 kil. 5 de spath, 11 kil. 5 de carbonate de soude sec et 1 kilogramme de carbotillae (*sic*). On l'emploi dans la proportion de 500 grammes par 100 litres d'eau.

114022. — *Purification de la fonte de fer par l'électricité.* — CHAMPION, repr. par Thirion, 95, boulevard Beaumarchais; 2 août.

114040.— *Fabrication de briquettes de combustible artificiel.* — KINGSFORD, repr. par Armengaud jeune, 23, boulevard de Strasbourg ; 3 août.

On prend 500 parties de matières carbonnées, on y ajoute 5 parties de matières bitumineuses, et l'on mélange le tout pour le faire fondre, à l'aide d'un courant de vapeur d'eau surchauffée, par exemple. On y incorpore ensuite 3 parties d'une solution de silicate de soude de 1,375 de densité et on moule.

140071. — *Amélioration de la qualité de la fonte brute, et facilité de son affinage.* — GERSPACHER, à Beaujeu (Haute-Saône); 16 août.

Le procédé consiste à faire couler la fonte, au sortir du haut-fourneau, dans un appareil ayant à peu près la forme d'un haut-fourneau, rempli avec du charbon de bois allumé, et alimenté, pendant le passage de la fonte sur le charbon, par une soufflerie qui distribue l'air froid par des tuyères, avec une certaine pression.

114092. — *Perfectionnements dans la conservation des substances animales ou végétales et dans les moyens et appareils employés à cet effet.* — BARFF, repr. par Dumas, 95, boulevard Beaumarchais ; 9 août.

Emploi des hydrates de fer et de manganèse et de tout sel ou composé organique propre à absorber l'oxygène, tels que les tannates, gallates, pyrogallates, etc.

Clichy.—Imprimerie PAUL DUPONT, rue du Bac-d'Asnières (1312, 12-7).

Le Gérant : G. MASSON.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOMES XXVII ET XXVIII, NOUVELLE SÉRIE, ANNÉE 1877, T. 1 ET 2.)

A

ABEL (F. A.). Compos. du coton-poudre, **2**, 28.
ACKWORTH, *Voy*. ARMSTRONG.
ADAM. *Voy*. GRIMAUX.
ADOR (E.). *Voy*. C. FRIEDEL.
AHLEN (J.-E.). Combin. de Cy^2 Hg, **1**, 365.
AKESTORIDES (T.). Action de AO^3H sur le gaz d'éclairage, **2**, 389.
ALEXEEFF (W.). Solution réciproque des liquides, **1**, 370, 445, **2**, 110. — Aldéhyde propionique, 560.
ALLART (A.). *Voy*. PELLET.
ANNAHEIM (J.). Dibromo- et dinitroxysulfobenzide, **1**, 32. — Propr. de l'oxysulfobenzide, 417.
ANSCHUETZ (R.) et C. SCHULTZ. Azobenzide, **2**, 29. — Dér. de la phénanthraquinone, 35, 306. — Nitrophénanthraquinone, 36,
ARMSTRONG (E.). Thymoquinone, **2**, 309.
ARMSTRONG et ACKWORTH. Réduction de l'acide azotique par les métaux, **1**, 108.
ARMSTRONG (E.) et GASKELL. Métaxylénol, **1**, 311.
ARNAUDON (J.). Bois de Quebracho, **2**, 524.
ARONHEIM (B.). Crésylbutylène, **2**, 187. — Action de $SnCl^4$ sur la benzine, 286.
ATTERBERG (A.). Dér. de la dinitronaphtaline, **1**, 404. — Dér. de la naphtaline, 409. Errata, **2**, 48. — Ferrocyanures, **2**, 9.
ATTERBERG (A.) et O. WIDMANN. Dér. de la naphtaline β dichlorée, **2**, 513.
AUBIN (E.). *Voy*. A. MUNTZ.
AUSTEN (P. Townsend). Dinitropara-dibromobenzine, et dér. **1**, 281.

B

BABCOCK. Iodure d'arsenic, **1**, 292.
BAEYER (Ad.). Fluorescéine et dér. **1**, 67. — Sur la phtaléine, la phtaline et la phtalidéine du phénol, 457. Rech. sur le furfurol, **2**, 381.
BAEYER (Ad.) et H. CARO. Indol par éthylaniline, **2**, 396.
BAEYER (Ad.) et P. FRIEDLAENDER. Acide diphénylène-glycolique, **2**, 300.
BAEYER (Ad.) et HESSERT. Aldéhyde phtalique, **2**, 298.
BAEYER (Ad.) et W. KŒNIGS. — Acide amidophtalique, **2**, 299.
BAGOUSSKI. Vitesse des réactions chimiques, **1**, 369.
— *Voy*. D. MENDELEEFF.
BAGOUSSKI et KAÏANDER. Dissol. du marbre dans les acides, **1**, 451.
BAHLMANN. Ac. orthobromophénylsulfureux et dér. **2**, 183.— Acides phénylsufureux orthosubstitués, 397.
BALBIANO. Dér. amyliques de fermentation, **2**, 27. — Butylbenzine, 400.
BARBIERI (J.). *Voy*. Ern. SCHMIDT. — V. MEYER.
BARRÉ. AzH^3 dégagé de l'acier, **1**, 478.
BARTH (L.) et C. SENHOFER. Acide oxyphénylmétasulfureux, **1**, 274. — Dibenzamide, 283.
BARTH (M.). Brome et éthylate de sodium, **2**, 11.
BAUMANN (E.). Pyrocatéchine dans l'urine, **1**, 323. — Acides sulfoconjugués de l'urine, 324. — *Idem* dans l'organisme, 324.
Synth. de l'acide phénylsulfurique, **2**, 188.— Product. du phénol dans la putréfaction des mat. albuminoïdes, 391. — Observ. sur le phénol, 391.
BAUMANN (E.) et E. HERTER. Transf. des phénols dans l'organisme, **1**, 325.
BECKER (F.). *Voy*. F. KRAFFT.
BECKURTS (G.). Action du chlore sur l'acétonitrile, **2**, 11.
BECKURTS (H.) et R. OTTO. Nitriles, **2**, 10. — Acide dichloropropionique dér. du dichloropropionitrile, 264. — Prépar. de l'acide propionique, 374. — Dichloropropionitrile solide, 374. — Transform. de l'acide α di-

chloropropionique en acides chloracrylique et pyruvique, 375.
BEHR (Arn.). Acide aconitique dans le sucre, 2, 386.
BEHREND (P.). Action de SO^2Cl^2 sur les alcools, 1, 507.
BEILSTEIN (F.) et A. KOURBATOW. Tétrachlorobenzines, 1, 29. — Chloronitranilines, 30, 260. — Dér. des dichloranilines, 372.
Chloruration de la paradichloraniline, 2, 110. — Dér. chlorés de la benzine, 392.
BELL (Chichester A.). Dér. éthylé du pyrrol, 1, 272.
BÉNARD. Dépilage des peaux, 1, 479.
BENEDIKT (Rod.). Action de AzO^3H sur la tribromophloroglucine, 2, 296. — *Voy* P. WESELSKY.
BENTE (Fr.). Acide lévulinique, 1, 413.
BERNARD (C.) et L. EHMANN. Emploi de la magnésie pour la défécation des jus sucrés, 1, 479.
BERNTHSEN (A.). Thiamides des acides monobasiques, 2, 289. — Action de H naissant sur la thiobenzamide, 295.
BERTHELOT. Mélézitose et constit. des isomères du sucre de canne, 1, 101. — Analyse des gaz pyrogénés, 155. — L'ozone se combine-t-il avec l'azote libre ? 160. — Réaction entre l'azote et l'eau, 338. — Constit. des sels et des acides dissous, 338. — Influence de la pression sur les réactions, 347. — Vin antique, 530. — Benzine dans le gaz d'éclairage, 535. — Hydrate d'acétylène, 540.
Détermin. thermochimiques; comp. oxygénés de l'azote, 2, 433. — Oxyammoniaque, 437. — Composés du chlore, du brome et de l'iode, 439. Série du cyanogène, 441. — Valeurs diverses, 442. — Chal. de combin, rapportée à l'état solide, 447. — Form. des sels solides, 448; — de divers composés organiques, 448. — Form. des éthers, 449; — des aldéhydes, etc. 451. — Phén. chim, produits par l'électricité de tension, 482. — Fixation de l'azote sur les mat. organ. et form. de l'ozone, 486. — Mécanisme des réactions chim., 492. — Hydrogénation de la benzine, 497. — Principe du travail maximum et décomp. du bioxyde de baryum hydraté, 502. — Form. thermique des corps isomères, 530. — Chaleur dégagée par le mélange de l'eau avec l'acide sulfurique, 539. — Limite de l'éthérification, 540. — Acides anhydres et eau, 544. — Sur le chloral et son hydrate, 546.
BERTRAND (Arm.). Dépôts électrochim. d'aluminium, cadmium, etc., 1, 382.
— *Voy*. L. FINOT.
BEVAN (E.). Combin. de NaCl avec l'eau, 2, 164.
BIBRA (de). Argent des bains de cyanure, 1, 576.
BIDAUX (H.). *Voy*. P. GUYOT.
BIEDERMANN (R.). Disuccinyle-phénylène-diamine, 2, 133.
BIELOHOUBECK (A.). Action du chlore sur le popylène, 1, 219. — Hydrogénation de la méthylpropylacétone, 219.
BISCHOF (C.), Cristal plastique de Dinas, 1, 475.
BLANKENHORN (E.). Action de l'acide sulfocyanique sur les alcools, 2, 367.
BLATZBECKER (A.). Benzylisoxylène et dér., 2, 209,
BOAS-BOASSON. *Voy*. NŒLTING.
BŒHM. Respiration des plantes, 2, 322.
BŒTTGER (R.). Dépôt de cobalt, 1, 185.
BŒTTINGER (C.). Distill. séchée de l'acide tartrique, 1, 26. — Dér. de l'acide uvique, 27.
Dér. de l'acide pyruvique, 2, 80. — Action de CyH sur l'acide pyruvique, 470. — Acides pyrocitriques, 471. — Acide sulfoparabromobenzoïque, 474.
— *Voy*. Th. COELLEN.
BŒTTINGER (R.). Aciération du cuivre. 1, 329.
BOHANNON. Zinc pur, 1, 567.
BOLTON (Carington). Vanadium dans l'oxyde d'urane, 1, 295.
BONDONNEAU. Iodure d'amidon, 2, 452.
BORNEMANN (W.). Chlorure d'iode, 2, 256.
BORODINE. Uromètre, 1, 261.
BOUGAREL (Ch.). Mat. rouge accompagnant la chlorophylle, 1, 442. — Mat. accompagnant l'amygdaline, 481. — Acide phyllique, 2, 148.
BOUISSY. Sulfobromure de quinine et de potassium, 2, 49.
BOURGOIN (Edme). Transf. de l'acide pyrotartrique en bromhydrate d'éthylène tribromé, 1, 394,
Action du brome sur l'acide pyrotartrique, 2, 98. — Form. de l'allylène par l'anhydride bromocitraconique, 459.
BOURGOIN (Edme) et E. REBOUL. Propylène normal, 2, 51.
— *Voy*. E. REBOUL.

BOUSSINGAULT. Cristaux de Fe^3O^4, **2**, 75. — Décompos. de BaO^2 au rouge dans le vide, 359. — Inaltérabilité du fer allié au nickel, 420.
BOUSSINGAULT (J.). Mat. sucrée des fleurs, **1**, 518.
BOUTLEROW (A.). Dér. de l'isobutylène **1**, 370. — Alcool amylique tertiaire 452.
Remarque sur les éthers isocrotyliques, **2**, 109.
BOUTMY (H.). et L. FAUCHER. Fabric. de la nitroglycérine, **1**, 383.
BRANDEBURG. *Voy*. H. BRUNNER.
BRANDT (C.-F.). Noir d'aniline, **1**, 430.
BREUER. *Voy*. ZINCKE.
BRÜGELMAN. Dosage du chlore, etc. dans les mat. organ. **2**, 137. — Dosage du soufre dans le gaz, 140.
BRÜHL. Densités de vap., **2**, 464.
BRÜNING. *Voy*. MEISTER.
BRUNNER (H.). Action des nitrites sur le chlorure de benzyle, **2**, 209.
BRUNNER (H.) et R. BRANDEBURG. Acide succinique dans les raisins non mûrs, **2**, 78.
BRUNTON (D. W.). Extr. de l'argent par voie humide , **1**, 233.
BUCHKA (K.). *Voy*. H. HUEBNER.
BUCKNEY (E.-B.) et Al. L. THOMSEN Anhydride trichloracétique **2**, 370.
BURG (O.). *Voy*. C. LIEBERMANN.
BURI (E.). Elemi, **1**, 514.
BURI (O.). Goudron de lignite, **1**, 516.
BUSSE (E.). Baume de tolu, **1**, 184.

C

CAHOURS (A.). Dér. de l'eugénol, **2**, 313.
CAHOURS (A.) et E. DEMARÇAY. Action de l'acide oxalique sur les alcools monoatomiques, **1**, 510.
CAILLIOL (O.). *Voy*. P. CAZENEUVE.
CALDERON (L.). Pouv. rotat. du sucre, **1**, 328.
CAMERON (C. A.). Iodate mercurique, **1**, 112.
CANNIZZARO. Acide santonique, **2**, 224.
CAPITAINE (F.). Fabric. du verre soluble, **1**, 476.
CARLESON (J.-A.). Amides des acides naphtylsulfureux, **1**, 360.
CARNELLY (T.). Action des sels sur le cuivre, **1**, 112.
CARNOT (Ad.). Dosage de la potasse, **1**, 135.
CARO (H.). *Voy*. Ad. BAEYER.
CARPENÉ (A.). Mat. color. du marc de raisin, **2**, 141.
CAVENTOU (Eug.) et CH. GIRARD. Action du potassium sur l'aniline, **2**, 530.
CAZENEUVE (P.). Réactions de l'hématine, **1**, 258.—Rech. sur l'hématine, 485.
CAZENEUNE (P.) et O. CAILLIOL. Extract. de la caféine, **1**, 199.— Extract. et dosage de la pipérine, 290.
CAZENEUVE (P.) et CH. LIVON. Fermentation ammoniacale de l'urine, **2**, 454.
CECH (O.). Cyanhydrate trichloralique, **1**, 218, 370. — Cyano-cyanate de chloral et dér. 378.
Action des amines sur l'hydrate de chloral, **2**, 111.
CECH (O.) et SCHWEBEL. Isocyanate de phényle, **1**, 555.
CHAMPION et PELLET. Dosage du phosphore et de l'arsenic par le molybdate d'ammonium, **1**, 6.
Composit. du coton-poudre, **2**, 28.
CHANCEL (G.). Falsific. des vins, **1**, 521.
CHICHKOFF. Compos. du lait. **2**, 154.
CHITTENDEN (R.-H.). Prod. d'oxydation du glycogène, **1**, 414.
CHRISTOMANOS (A.-C.). Trichlorure d'iode, **2**, 357.
CHURCH (A.-H.). Coléine, **2**, 415.
CLAISEN (L.). Action de HCl sur le cyanure de benzoyle, **2**, 366.
CLAUS (Ad.) Action de AzH^3 alcoolique sur les urées substituées, **1**, 18. — Prépar. du propylène, 22. — Sulfocyanate de mélamine, **2**, 167.
CLAUS (Ad.) et HASSENKAMP. Transf. de l'acide ricinoléique en acide stéarique, **2**, 269.
CLAUS (Ad.) et POPPE. Acide melliquc, **2**, 390.
CLAUS (Ad.) et G. STEIN. Dér. de l'épichlorhydrine, **2**, 377.
CLEMANDOT. *Voy*. FREMY.
CLERMONT (P. de). Action des sulfocyanates alcalins sur les chlorhydrates des amines de la série grasse, **1**, 198.
CLERMONT (P. de) et H. GUIOT. Sulfure de manganèse, **1**, 353.
Oxydation des sulfures métalliques, **2**, 55.
CLOEZ (S.). Cuivre normal dans le sang des animaux herbivores, **1**, 196.
Acide élæomargarique, **2**, 23.
COELLEN (Th.). Dér. sulfoconjugués de l'acide chlorodracylique, **1**, 129.
COELLEN (Th.) et C. BOETTINGER. Acide sulfoparachlorobenzoïque, **2**, 473.

COHNÉ (S.). Form. d'ozone par les plantes et H^2O^2, **1**, 517.
CONNINCK (de). *Voy.* STORCK.
CONRAD (M.) et W. R. HODGKINSON. Synth. d'acides gras aromatiques, **2**, 399.
COQUILLION (J.). Limites d'explosion du grisou, **1**, 384. — Appareils grisoumètres, **2**, 419.
COSSA (A.). Fluorure de magnésium, **2**, 166.
COTTON (S.). Vins fuschsinés, **1**, 154.
CRAFTS. *Voy.* CH. FRIEDEL.
CROMMYDIS (Z.). Prépar. de l'acide glycolique, **1**, 3.
CROW (J.-K.). Acide hypovanadique, **1**, 292.
CUNO (E.). *Voy.* M. NAHNSEN.
CURIE (J.) et A. MILLET. Combin. de chloral et de chlorure d'acétyle, **1**. 380.

D

DAMOISEAU. Procédé de substit. du chlore, **1**, 113.
DALE (R.-S.) et C. SCHORLEMMER. Transformation de l'aurine en rosaniline, **2**, 422.
DEBRAY. Fusion de l'alliage d'iridium et platine pour le mètre international, **1**, 146.
— *Voy.* H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.
DEMARÇAY (E.). Acide oxypyrotartrique, **1**, 120. — Dér. de l'acide acétyle-valérianique, 224. — Dér. de l'éther acétylacétique, 483.
Acide angélique, **2**, 21. — Prépar. de certains acides mono-, bi- et trichlorés, 369.
— *Voy.* A. CAHOURS.
DEMOLE (E.). Transpositions moléc. dans la série grasse, **1**, 20.
DESTREM (A.). *Voy.* A FREBAULT.
DEVILLE (H. Ste-Claire) et H. DEBRAY. Ruthénium, **1**, 562.
DEWAR. Production du vide, **1**, 108.
DIAKONOW. Prépar. des alcools par le procédé Saytzeff, **1**, 265.
DITTE (A.). Hydracides et acide sélénieux, **1**, 56. — Hydracides et acide tellureux, 164.
Action de SO^4Ca sur les sulfates alcalins, **2**, 159.
DITTMAR (W.). Essai des minerais de chrome, **1**, 474. — Acide pyrotartrique, 509.
DOEBNER (G.) et W. STACKMAN. Action du trichlorobenzol sur le phénol, **2**, 207.
— *Voy.* J. MURDOCH.
DRECHSEL (E.). Oxydation du glycocolle, etc., et présence de l'acide carbonique dans le sang, **1**, 85.
Action de la chaleur sur la cyanamide, etc., **2**, 112. — Dosage de l'argent, 568.
DUCLA. Prépar. industrielle des sels d'alumine, **2**, 420.
DUPERTUIS (Ch.). *Voy.* W. MICHLER.
DURAND (Emile). Borax de Californie, **2**, 227.
DURASSIER. *Voy.* TREVE.
DURRWEL. Verre ancien, **2**. 145.
DUVILLIER (E.). Extract. du platine des chloroplatinates, **2**, 359.

E

EBERMAYER (Ed.). Dorure galvanique, **2**, 569.
EDER (J.-M). Solubilite de quelques sels de cadmium, **1**, 109.
EHMANN (G.). *Voy.* BERNARD. — O. PETTERSEN.
EKSTRAND (A.G). Acide rétène-sulfureux, **1**, 361.
ELSAESSER. Electrolyse avec dégagement de H aux deux pôles, **2**, 469.
ELTEKOFF (A.). Ethers isocrotyliques. **2**, 105, 560. — Amylène, 106. — Transform. moléculaires, 108. — Transform. de l'éthylidène en éthylène, 562. — Amylène commercial, 562.
— *Voy.* LAGERMARCK.
EMMERLING (O.) et A. OPPENHEIM. Métamorphose de l'acide oxuvitique, **1**, 297. — Nouvel éther acéto-acétique et form. de l'acide oxuvitique, 298. — Oxydation de l'acéto-acétate d'éthyle, 299.
ENGLER (C.) et JANECKE. Indol et sa transform. en indigo, **2**, 33.
ERLENMEYER Transform. de l'acide butyrique et acide isobutyrique, **1**, 22.
Ferments non figurés, **2**, 319.
ESOFF (J.). Urobiline, **2**, 320.
ETARD (A.). Action de CrO^2Cl^2 sur les mat. organ., **1**, 249; **2**, 275. — Prépar. des azotites alcalins, **1**, 434. — Sulfate de chrome, 482.
Form. des quinones, **2**, 275.

F

FAHLBERG (C.). Dosage du zinc, **2**. 137.
FAIRLEY (T.). Peroxydes, **1**, 110.
FASSBENDER. Sels doubles formés par SO^4Ca, **1**, 559.

FAUCHER (L.). *Voy*. H. BOUTMY.
FEYERABENDT (G.). Savon au bois, **2**, 41.
FILETI (M.) et Rob. SCHIFF. Cyanamide, **2**, 363.
FINOT (Et.). Gaz de la grotte de Royat, **2**, 76.
FINOT (L.) et A. BERTRAND. Analyse des sulfocarbonates, **1**, 572.
FIORILLO (O.). Bronze d'aniline, **1**, 426.
FISCHER (Em.). Combin. hydraziniques aromat. **1**, 225; **2**, 191.
FISCHER (Em. et Otto). Rech. sur la rosaniline, **1**, 306.
FISCHER (F.). Température nécessaire pour la fabric. de la soude, **1**, 332. — Tempér. et gaz des fours à outremer, 428.
FISCHER (O.). Phtaléines des bases tertiaires, **2**, 189.
— *Voy*. Em. FISCHER.
FITTICA (F.). Action du nitrate d'éthyle sur l'acide benzoïque, **1**, 122. — Acides nitrobonzoïques, 123.
FITTIG (R.). Acides de l'essence de camomille, **2**, 20. — Anhydride xéronique, 82 — Action de IH sur les acides non saturés, 83.
FITTIG (R.) et R. HEINZELMANN. Dér. de l'acide succinique, **2**, 79.
FITTIG (R.) et G. THOMSON. Prépar. de l'acide glycolique, **2**, 79.
FITZ (Alb.). Fermentation de la glycérine, **2**, 24.— Ferment. alcoolique, 26.
FLAVITZKI. Oxydation de l'amylglycol, **1**, 501.
FLAVITZKI et KRILOFF. Valérylènes de div. origines, **2**, 347.
FLEISCHER (A.) Dér. cyaniques, **2**, 77. — Dér. azoïques, 86.
FLEURY (G.). Altération de l'oxalate d'ammonium, **1**, 573.
FONTENAY (de). *Voy*. H. de RUOLZ-MONTCHANEL.
FORSTER (Fr.). *Voy*. V. MEYER.
FRÉBAULT (A.) et A. DESTREM. Action du phosphate de soude sur les carbonates insolubles, **1**, 499.
FREMY (E.). Analyse du tissu des végétaux, **2**, 174.
FREMY (E.) et CLEMANDOT. Irisation du verre, **1**, 573.
FRERICHS. Méthode d'analyse organ. **2**, 479.
— *Voy*. H. HUEBNER.
FREY (E.). Prépar. des métaux terreux, **2**, 157.
FRIEDEL (C.). Oxyde de méthyle monochloré, **2**. 171.
FRIEDEL (C.) et CRAFTS. Action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'amyle, **1**, 482. — sur divers chlorures et carbures, 530; **2**, 50. — Hexaméthylbenzine, 147, 520.
FRIEDEL, CRAFTS et ADOR. Action de $COCl^2$ sur la benzine, **2**, 482.
FRIEDLAENDER (P.). *Voy*. AD. BAEYER.

G

GABRIEL (S.). Dér. azoïques iodés et bromés de la benzine, **2**, 30. — Orthothioformiate d'éthyle, 256. — Disulfocyanobenzine, 281.
GALLOIS (N.). *Voy*. E. HARDY.
GARZAROLLI-THURNLAK. Acide trichlorobutyrique, **1**, 410. — Glycérates, 412.
GASKELL. *Voy*. E. ARMSTRONG.
GAUTIER (Arm.). Mouillage, plâtrage, collage, etc., des vins, **1**, 7. — Œnotannin, 496.
Action de l'acide sulfurique sur la glycérine, **2**, 98. — Catéchine et mat. color. du vin. 146.
GAUTIER (Arm.) et Ch. GIRARD. Oxydation des tannins, **1**, 529.
GERBER. Prépar. des chromites, **1**, 435, 482.
GERICHTEN (E. von). Apiine, **1**, 313. — Apiol, **2**, 225.
GERLACH (G.-T.-H.). Soude à l'ammoniaque, **2**, 37.
GERLAND (B.-W). Combin. du vanadium, **1**, 52.
GERLICH (G.). Action du chlorure de benzoyle sur la cyanamide, **2**, 113.
GERRARD (W.). Sels de pilocarpine, **2**, 226.
GESSNER (Em.). Bromuration complète des mat. aromatiques, **2**, 121. — Acide naphtylsulfnique, 133.
GIRARD (Ch.). *Voy*. E. CAVENTOU. — Arm. GAUTIER.
GIRARD (Ch.) et Ed. WILLM. Monométhylaniline, **2**, 49.
GLADSTONE (J. H.). et A. TRIBE. Electrolyse de l'eau en présence d'électrodes oxydables, **1**, 107. — Action de l'iode et de l'aluminium sur les éthers, 176.
GLATZEL (Eman.). Comb. du titane, **2**, 251.
GNEHM. Aurantia, **1**, 189.
GODEFFROY. Silicotungstates de césium et de rubidium, **1**, 560.
GOETTIG (Chr.). Dér. éthyliques d l'acide salicylique, **2**, 132. — Synthèse des aldéhydes, 168.
GOPPELSROEDER (Fréd.). Noir d'aniline, **1**, 386.
GORGEU (Al.). Acide manganeux, **2**, 164.

GORUP-BESANEZ (E. von). Ostruthine, 2, 412.
GORUP-BESANEZ (E. von) et H. WILL. Ferments peptogènes végétaux, 1, 318.
GOSSLICH. Acide parabromophénylsulfureux et dér., 2, 182.
GOUY. Spectre des métaux à la base des flammes, 2, 352.
GRAMP (F.). Action de l'acide azotique sur HgS. 2, 356.
GRAWITZ. Noir d'aniline, 2, 90.
GRETE (E.-A.). Emploi du xanthate de potassium dans l'analyse, 1, 473.
GRETHEN (W.). Orthonitracétanilide, 1, 130.
GRIESS (P.). Combin. diazoïques, 1, 33. — Action de l'acide azoteux sur l'acide oxéthyle-carbimidamidobenzoïque, 132. — Constit. des dér. diazobenzoïques, 2, 202.
GRIMAUX (Ed.). Production de l'acide tartronique, 1, 442. — Dér. des uréides maliques, 2, 51.
GRIMAUX (Ed.) et ADAM. Acide dichlorolactique, 1, 433.
GRODSKI (M.). *Voy.* G. KRÆMER.
GROSHEINTZ (H.). Prépar. de l'acide phosphoreux, 1, 433.
Prépar. du glycol, 2, 57.
GROVES (Ch.). *Voy.* J. STENHOUSE.
GRÜNER (L.). Sens des mots *fer* et *acier*, 1, 477.
GRÜNZWEIG (C.) et R. HOFFMANN. Outremer cristallisé, 1, 89.
GSCHEIDLEN (Rich.). Composé sulfocyanique dans l'urine des carnivores, 2, 320.
GUARESCHI (J.). Dér. de l'asparagine, 2, 25.
GUIGNET (E.) et OZORIO DE ALMEIDA. Fer météorique riche en nickel, 2, 75.
GUILLEMARE (A.). Conserv. des légumes, 2, 325.
GUIOT (H.). *Voy.* P. de CLERMONT.
GUNDELACH (Ch.). Phénol diatomique du xylène, 2, 342.
GUSTAVSON. Bromuration des carbures aromatiques, 2, 152. — Action du brome sur le cymène en présence de Al^2Br^6. 346. — *Idem* sur le toluène, 347.
GUYON (U.). Transf. du sucre cristallisable en sucre inactif dans les sucres bruts de canne, 2, 324.
GUYOT (P.) et H. BIDAUX. Acide rosolique dans le vin, 1, 522.

H

HAARMANN (W.). *Voy.* F. TIEMANN.
HAGER (H.). Phosphure de zinc, 1, 292.
HAKE (H.-W.). *Voy.* J.-L.-W. THUDICHUM.
HALLMANN. Diéthyle- et diméthylbenzamide, 1, 133.
HAMPE. Influence de l'étain et du phosphore sur les propr. du cuivre, 1, 41. — Bore, 556.
HANNAY (J.-B.). Sels doubles formés par SO^4 Ca, 2, 158.
HANRIOT. Dér. glycériques, 1, 256.
HANSEN (E.). Dorure de la porcelaine, 1, 429.
HARDY (E.) et N. GALLOIS. Principe actif du *Strophantus hispidus*, 1, 247.
HARNACK (E.). Alcaloïdes de l'*Agar. muscarius*, 1, 220.
— *Voy.* O. SCHMIEDEBERG.
HARSTEN. Cypressus pyramidalis, 1, 184.
HASSENKAMP. *Voy.* Ad. CLAUS.
HAUCH. Extraction du cuivre, 1, 575.
HAUSMANN (O.). Acides α et β naphtoïques, 2, 215.
HAUSMANN (V.). Bétuline, 2, 220.
HAUTEFEUILLE. *Voy.* TROOST.
HAVER-DROEZE. Solubilité du gypse, 2, 353.
HAWLICZEK. *Voy.* E. LIPPMANN.
HAYDUCK. (M.). Dér. de l'hydrocérulignone, 1, 305.
HEBRÉ (Em.). *Voy.* Eug. VARENNE.
HEINTZ (W.). Déhydrotriacétonamine. 2, 14. — Sixième base acétonique, 15. — Bases alcooliques dér. des acétonamines, 16. — Chloroplatinates de bases acétoniques, 20. — Nitrosotriacétonamine, 379.
HEINZELMANN (R.). *Voy.* R. FITTIG.
HELL (C.) et E. MEDINGER. Oxyd. de l'acide $C^{11}H^{20}O^2$ contenu dans le pétrole brut, 2, 385.
HELL (C.) et A. WALDBAUER. Action de la potasse sur l'acide bromisobutyrique, 2, 384.
HELLON (R.) et A. OPPENHEIM. Ether propionyle-propionique, 2, 372.
— *Voy.* A. OPPENHEIM.
HENNIGES (A.). Prépar. de l'anthraquinone, 1, 143.
HENSGEN (C.). Action de HCl sur les sulfates, 2, 73.
HEPP (P.). Monométhylaniline, 2, 277.
HEPP (E.) et G. SPIESS. Combin. aldéhydiques, 1, 509.
HERCZ. Oxyd. des acétones, 2, 378.
HERMANN (R.). Rech. sur le groupe du tantale et nouveau métal, le neptunium, 2, 565.

HERRMANN (F.). Dér. du succinate d'éthyle, 2, 271.
HERTER (E.). *Voy.* E. BAUMANN.
HERZFELD (H.). *Voy.* E. TIEMANN.
HESS (Ph.). Brunissage du fer, 1, 574.
HESSE (O.). Pouv. rotat. des alcaloïdes du quinquina, 1. 317. — Action du phénol sur les alcaloïdes du quinquina, 469.
HESSERT. *Voy.* Ad. BAEYER.
HEUMANN (Ch.). Outremer argentique, 2, 570.
HILGER. Mat. color. artif. dans le vin, 1, 328.
HILL (H.-B.). Ethers uriques, 1, 214.
HODGKINSON (W.-R.). Phospo-et arséniocyanogène, 2, 163.
HODGKINSON (W.-R.) et G.-C. MATTHEWS Dér. du stannodiéthyle, 2, 14.
HODGKINSON (W.-R.) et W.-C. SORBY. Pigment des cheveux et des plumes 2, 322.
— *Voy* M. CONRAD.
HODGES (N.-D.-C.). Dér. de l'hydroxylurée, etc. 1, 373.
HOFF (J.-H. van' t). Chlorobromure de carbone, 2, 370. — Styrax, 475
HOFFMANN (R.). *Voy.* C. GRÜNZWEIG.
HOFMANN (A.-W.). Oxydation des acétamines aromatiques, 1, 415. — Xylidines, 465.
Méthylaniline, 2, 279. — Chrysoïdine, 327.
HOFMEISTER (F.). Rech. de l'acide carbonique dans les liquides de l'économie, 1, 86.
HOMMEY. Noir d'aniline, 2, 89.
HORSTMANN (A.). Problème de dissociation, 2, 466.
HOUDART (E.). Analyse des vins français, 1, 551.
Dosage de l'extrait des vins, 2, 59.
HOUZEAU (A.). Dosage de CO^2 dans les eaux, 1, 134.
HUEBNER (H.). Rech. du laboratoire de Gœttingue, 1, 130.
HUEBNER (H.). et K BUCHKA. Acide phénoxylique, 2, 367.
HUEBNER (H.) et F. FRERICHS. Action de CyI sur les amides, 1, 131.
HUMBERT (A.). *Voy.* J. PICCARD.
HUNÆUS (P.). Acides aconitique et citrique, 2, 173.
— *Voy.* R. OTTO.

I

ILES (Malvern W.). Recherche de Cu, Cd et Bi, 1, 472.

J

JACKSON (C. Loring). Bromures de benzyle bromés et dér. 1, 279.
JACQUEMIN (E.). Rhodéine, 1, 144.
JAEGER (Em.). Dér. du dithymyle-trichloréthane, 2, 404.
JAEGER (J.-H.). Action de SO^4H^2 sur les métaux, 2, 8.
JANECKE. *Voy*, C. ENGLER.
JEAN (Ferd.). Quebracho, 2, 6.
JEAN (Ferd.) et H. PELLET. Dosage du chrome par liq. titrées, 1, 200. — Titrage d'un mélange de sulfates alcalins et alcalino-terreux, 203. — Titrage de l'acide malique, 204.
JEAN (Ferd.) et Fréd. WEIL. Céruse jaunissant les huiles, 2, 5.
JENKINS (E.-H.). Infl. de SiO^2 sur le dosage de l'acide phosphorique, 1, 136. — Absorption de AzH^3 par le sulfate de calcium, 137.
JOBST (J.). Ecorce de coto, 2, 317.
JOHNSON (G.-S.). Triiodure de potassium, 2, 163.
JOLIN (S.). Dér. bromés de la naphtaline, 2, 514.
JUNGFLEISCH. *Voy.* LECOQ DE BOISBAUDRAN.
JURISCH (Conrad). Procédé Deacon, 1, 331.

K

KACHIRSKY. Action des oxydes sur la chlorhydrine du glycol, 2, 350.
KAEMMERER. Emploi du tannin dans l'analyse des eaux, 2, 568.
KAJANDER (N.) et D. MENDELEEFF. Dilatation des gaz, 1, 263.
KANONNIKOFF. *Voy.* A. SAYTZEFF.
KARETNIKOFF. Action du bromure d'éthylène sur l'oxalate d'argent, 1, 551.
KAYSER (R.). Attaque du fer chromé, 2, 137. — Noir d'aniline, 574.
KELBE (W.). Acide naphtylphosphinique. 1, 278.
KERN (A.). Monométhylaniline, 2, 276.
KERN (Sergius). Action du magnésium sur quelques sels, 1, 111. — Protosulfure de carbone, 166. — Action de l'iode, etc., sur le ferrcyanure de potassium, 166. — Dosage du chrome dans le fer chromé, 555.
Davyum, 2, 560, 566.
KIELMEYER. Impression du rouge de cochenille, 2, 421.

que, 19. — Synthèse d'acétones aromat., 19.
MICHLER (W.) et Ch. DUPERTUIS. Synth. d'acétones, 2, 286.
MICHLER (W.) et A. GRADMANN. Synth. d'acides et d'acétones, 2, 402.
MILLER (O.). Nitration de l'acide phtalique, 2, 105.
MILLET (A.). *Voy.* J. CURIE.
MIQUEL. Réclam. de priorité au sujet d'une sulfo-urée, 1, 140. — Sulfo-urées à radicaux d'acides, 2, 103.— Sulfocyanate de silicium, 103.
MITSCHERLICH (A.). Point de combustion, 2, 73.
MOESLINGER (W.). Essence d'*Heracleum* et combin. octyliques, 1, 269.
MOHR (Fr.). Action de CO^2 sur divers sols, 2, 256.
MONTGOLFIER (J. de). Camphre de patchouli, 2, 414.
MOREL (Ch.). Tétrachlorure de carbone comme anésthésique, 2, 51.
MORRELL (T.T.). Dosage volum. de l'alcool, 2, 480.
MORTON (H.). Thallène, 2, 572.
MUIR (M. Pat.). Combin. du bismuth, 1, 168 ; 2, 161.
MULDER (E.). Acides β amidopropionique et guanidopropionique, 2, 266.
MULLER (Fr. C. G.). Echauffement des sol. salines par la vapeur d'eau, 2, 467.
MULLER (P.). Emploi de la lie de vin. 2, 58.
MUNTZ (A.) et E. AUBIN. Pouv. rotat. de la mannite, 2, 176.
MURDOCH (J.) et O. DOEBNER. Acide hydurilique, 1, 216.

N

NAHNSEN (M.) et E. CUNO. Pyrophosphate de lithium, 1, 296.
NAUMANN (A.). Dissociation de l'hydrate de chloral, 1, 21.
Décompos. de l'alun cristallisé à 100°, 2, 351. — Action du brome sur H^2S, 564.
NEISON. *Voy.* TUSON.
NETSCHAEFF. Désinfection des wagons à pétrole, 1, 262.
NEUBAUER (C.). Etude optique des moûts et des vins, etc., 2, 232.
NEVILLE (B.-H.-C.). Composé de chrome et d'arsenic, 2, 163.
NEVOLÉ (Milan). Nouveau glycol butylique, 1, 63.— Action de l'eau sur les glycols, 64.
NIETZKI (R.). Noir d'aniline, 1, 188. — Action de la chaleur sur quelques dér. de l'aniline, 2, 395.
NILSON (L.-F.). Atomicité des métaux des terres rares, 1, 206. — Chloroplatinates, 208. — Chloroplatinites, 210. — Platonitrites, 242.
NOELTING (E.) et J. BOAS-BOASSON. Monométhylaniline, 2, 2.
NORTON (Th.) et A. OPPENHEIM. Action de CS^2 sur l'éther diacétique, 2, 371.
— *Voy.* Arth. MICHAEL. — A. OPPENHEIM.

O

OPPENHEIM (A.) et H. PRECHT. Action de l'aniline sur l'acéto-acétate d'éthyle, 1, 299. — Dér. de l'acide déhydracétique, 299.
— *Voy.* O. EMMERLING. — Th. NORTON.
ORLOVSKI. Acide éthényle-tricarbonique, 2, 348.
ORR. Noir d'aniline, 2, 88.
OST (H). Dér. carboniques acides de l'acide salicylique, 2, 125.
OTT (Ad.). Raffinage des pétroles bruts, 1, 286.
OTTO (R.). *Voy.* H. BECKURTS. — C. PAULY. — R. SCHILLER.
OUDEMANS (A.-C. jun.). Suc de *Plumiera acutifolia*, 1, 230. — Pouv. rotat. des alcal. du quinquina, 1, 317.
OZORIO DE ALMEIDA. *Voy.* E. GUIGNET.

P

PATROUILLARD. Acétate de magnésium, 2, 369.
PATERNO et OGLIALORO. Picrotoxine, 2, 319.
PATERNO et SPICA. Propylisopropylbenzine, 1, 40. — Cumophénol, 2, 315. — Propylbènzine normale, 400.
PAULY (C.). Acide phénylène-disulfinique, 2, 198.
PAULY (C.) et R. OTTO. Disulfoxydes de phényle et de crésyle, 2, 201.
PAVLOFF (D.). Action des chlorures d'acides sur les comp. organo-zinciques, 1, 263.
PELIGOT (E.). Action de l'acide borique sur les végétaux, 1, 517.
PELLET (H.). Précipitation de l'acide phosphorique en présence de la chaux, etc., 1, 105. — Dosage de

l'alumine en présence de l'acide phosphorique, 106.
Dosage volum. du chlore, 2, 68. — Infl. de l'alcalinité sur le pouv. rotat. du sucre, 250
PELLET (H.) et A. ALLART. — Dosage de l'étain, 1, 438.
— *Voy*. P. CHAMPION. — Ferd. JEAN.
PETERSON (H.). Extract. du lithium, cesium et rubidium, 2, 417.
PETIT (A.). Conicine. Pilocarpine, 1, 337.
— *Voy*. LEGRIP.
PETTERSON (O.). Vol. moléc. des sels isomorphes, 1, 366.
PETTERSON (O.) et G. EHMAN. Poids atom. du sélénium, 1, 205.
PERKIN (W.-H.). Dés. chlorés et bromés de l'anthracène, 1, 464.
PERRET (Em.). Extraction de la résine de scammonée, 2, 522.
PERROT (Eug.). Dosage des sucres, 1, 571.
PHILIPP (J.). Outremer, 1, 90, 576.
PHILIPS (Léon). Homologue de la caféine, 1, 378.
PICCARD (J.). Synth. de l'eau; expér. de cours, 2, 352.
PICCARD (J.) et A. HUMBERT. Acide résorcine-disulfureux, 2, 123.— Acide résorcine-trisulfureux, 280.
PICHARD (P.). Production de CO^3Na^2 par CO^3Ca, etc., et NaCl, 1, 566.
PICTET (Raoul). Machine à glace, 2, 229.
PIEVERLING (L. von). Séléniures d'éthyle, 2, 12. — Alcool mélissique et dér., 177.
PLANCHUD (E.). Form. des eaux sulfureuses, 2, 165.
PLATH (H.). Xanthopurpurine, 1, 463. — Sur les mat. color. de la garance, 2, 411.
PISANI (E.). Silicate de baryum crist. 2, 76.
PLICQUE (J.-F.). Form. de l'outremer, 2, 518.
POTILITZINE. Déplacement mutuel des halogènes, 1, 503.
PORTES (L.). Asparagine dans les amandes, 1, 518.
PORTES et RUYSSEN. Dosage de l'acide formique, 1, 137.
PRECHT (H.). *Voy*. A. OPPENHEIM.
PRESTON (Vict.). Teinture du drap en noir, 1, 333. — Teinture en aloès, 333.
PROSKAUER (B.) et Eug. SELL. Action du brome sur l'isosulfocyanate de phényle, 1, 418.
PRUD'HOMME (Maur.). Mat. color. dér. de l'anthracène, 2, 62. — Synthèse de l'indol, 557.
PRUNIER (L.). Action de HI sur la quercite, 2, 23. — Combin. de la quercite avec les acides, 64. — Action de la chaleur sur la quercite, 180. — Prop. phys. de la quercite, 553.
PRZIBYTEK. Synth. de l'acide α-oxybutyrique, 1, 265.
PUCHOT (Ed.). Réaction de l'iode sur l'amidon, 1, 138.
PULS (J.). Dosage de l'albumine, 2, 569.

R

RAAB (Alf.). Dér. de l'aldéhyde cuminique, 2, 305.
RADZISZEWSKI (Br.). Corps organ. phosphorescents, 2, 167, 297. — Rech. sur l'hydrobenzamide, l'amarine et la lophine, 297.
RAJEWSKI (A.). Présence de l'alcool dans l'organisme, 2, 320.
RAYMAN (Bohuslaw). Aldéhyde orthotoluique, 1, 498.
REBOUL (E.). Dér. de l'acide pyrotartrique normal, 1, 25.
REBOUL (E.) et E. BOURGOIN. Transf. de l'acide pyrotartrique normal en acide dibromé et en acide dibromosuccinique, 1, 348. — Electrolyse de l'acide pyrotartrique, 545.
— *Voy*. E. BOURGOIN.
REGNARD (P.). Ammoniaque dans l'acier, 1, 520.
REICHL (C.). Mat. color. du phénol, 1, 426.
REIMER (C.) et F. TIEMANN. Action du chloroforme sur les phénolates alcalins, 1, 121, 422. — *Idem* sur les oxacides aromatiques, 420.
REINCKE. Acide métanitrophénylsulfureux et dér., 2, 184.
REMSEN (Ira). Oxychlorure de phosphore, 2, 253.
RENARD (A.). Electrolyse du glycol, 2, 168.
REYNOLDS (Emerson). Pois atom. et chal. spécif. du glucinium, 2, 161.
RIBAN (J.). Propr. des sulfures de platine, 2, 241.
RIMARENKO (Wlad.). Chloronaphtaline β, 1, 37;
ROBBINS (C.). Principes du jasmin, 1, 514.
ROEMER (H.). *Voy*. E. SCHUNCK.
ROESSLER (H.). Affinage de l'argent, 1, 284.
ROSENSTIEHL (A.). Anthraflavone et acide anthraxanthique, 1, 80.

Form. simultanée de deux trioxyanthraquinones. Nouvel isomère de la purpurine, 2, 219. — Constitution de la pseudopurpurine, 407.
ROTERING (F.) et Th. ZINCKE. Anhydride β benzhydyle- benzoïque et acide β benzyle-benzoïque, 1, 36.
RUGHEIMER (L.). *Voy* W. STAEDEL.
RUOFF (G.). Chloruration complète des comp. aromatiques, 1, 268 ; 2, 117.
RUOLZ-MONTCHANEL (H. de) et de FONTENAY. Phosphure de cuivre et bronze phosphoré. 1, 381.
RUST (Ph.). Préservation de l'acier pendant la trempe, 1, 520.
RUYSSEN. *Voy*. PORTES.

S

SABANEJEFF (A.). Bromure d'acétylène, 1, 369. — Addition de HBr sur l'acide aconitique, 369. — Action du zinc sur les bromures d'acétylène, etc. 446.
SACCHSE (R.). Dos. du sucre, 1, 326.
SAINT-MARTIN. Action de PCl^5 sur l'étain, 1, 146.
SAINT-PIERRE (C.) et Luc. MAGNIER. Gaz des fruits du baguenaudier, 1, 519.
SALET (G.). Conversion des observ. spectrales, 1, 482.
SALKOWSKI (E.). Transf. de l'acide urique en allantoïne dans l'économie, 1, 320. — Phénol dans l'urine, 324.
SALZMANN (M.) et H. WICHELHAUS. Trinaphtylène-diamine, 1, 312.
SAYTZEFF (A.). Formation et propr. des alcools non saturés, 1, 450. Trav. du laboratoire de Kasan, 2. 181.
SAYTZEFF (A.) et KANONNIKOFF. Action de $C^3H^5I+C^2H^5I$ sur l'éther formique, 1, 448. — Prépar de l'iodure d'allyle et de l'anhydride acétique, 450.
SAYTZEFF (A.) et M. SAYTZEFF. Allyldiméthylcarbinol, 1, 448.
SAYTZEFF (M.). Acide diallyloxalique, 1, 446. — Diallylcarbinol, 448.
SCHACHERL. Action de HCl sur le chlorate de potassium, 1, 297.
SCHALFEEFF. Acide cérotique, 1, 372.
SCHIFF (Rob.). Action de la potasse alcoolique sur les essences de moutarde, 1, 419.
Constit. du chloral-ammoniaque et de l'aldéhydammoniaque, 2, 258. — *Voy*. M. FILETI.
SCHILLER (R.) et R. OTTO. Prépar. des acides phényl- et crésylsulfiniques, 2, 196. — Form. des disulfures de phényle et de crésyle. Action des acides sulfiniques sur les mercaptans, 197. — Prépar. des mercaptans crésylique et phénylique, 198. — Thiobenzoates de phényle et de crésyle, 199. — Prépar. des éthers sulfurés des acides phényl- et crésylsulfureux, 200. — Réaction des disulfures de phényle et de crésyle, 200. — Action de SO^3 sur les mercaptans phénylique et crésylique. 201. — Phénylsulfite d'éthyle, 201.
SCHMIDT (E.). Action de l'iodure de soufre sur l'aniline, 1, 269. — Action de COS sur l'ammoniaque, 2, 160. — Bromoforme, 259. — Form. de l'essence de moutarde. 381. — Rech. de la résine dans la cire, 422.
SCHMIDT (Ern.) et J. BARBIERI. Acide glutamique dans les graines de cucurbitacées, 2, 271.
SCHMIDT (Ern.) et Rod. KOEPPEN. Vératrine, 1, 315.
SCHMIDT (Thorwald.). Traitem. des varechs, 1, 573.
SCHMIEDEBERG (O.) et E. HARNACK. Synthèse de la muscarine, 1, 222.
SCHMOEGER (M.). Acide isomalique, 2, 115.
SCHOBIG (Eug.). Purific. de l'hydrogène, 2, 354.
SCHORLEMMER (C.). *Voy*. R.-S. DALE.
SCHOTT (O.). Utilis. du soufre des sulfates employés dans la verrerie, 1, 88.
SCHREIBER (Gerh.). Action des bases sur l'acide chloracétique, 1, 177.
SCHULER (J.). *Voy*. P. WESELSKY.
SCHULTZ (G.). *Voy*. R. ANSCHUETZ.
SCHULZE (E.) et A. URICH. Principes azotés de la betterave, 2, 270.
SCHUNK (E.) et H. ROEMER. Anthrapurpurine et flavopurpurine. 1, 79.
Acide purpuroxanthocarbonique, 2, 405. — Rech. de l'alizarine dans la purpurine, 407. — Sur la purpurine et sa transform. en quinizarine, 408. — Sur la munjistine, la purpurine ε et l'acide purpuroxanthocarbonique, 408.
SCHÜTZENBERGER (P.). Prod. de dédoubl. de l'albumine, 1, 145.
Action de l'eau sur les chlorures d'iode, 2, 254. — Nouv. dérivé des mat. albuminoïdes : tyroleucine 316.
SCHWANERT (H.). Acides dinitrocrésylsulfureux. 2, 283.
SCHWARTZ (H.). Méthylamine dans l'organisme, 2, 320.

SCHWEBEL. *Voy*. CECH.
SEDLON. Emploi de la chlorhydrine dans la tannerie, **2**, 570.
SELL (Eug). *Voy*. P. PROSKAUER.
SENHOFER (C.). *Voy*. L. BARTH.
SENNEWALD. Métamidobenzalide. Anhydrobenzoyle-diamidobenzine, **1**, 130.
SESTINI (Fausto). Santonate d'éthyle, **1**, 41.—Acide photosantique, **2**, 223.
SETSCHENOW (I.). Absorption de CO^2 par le sang, **2**, 151.
SEUBERLICH (C.). Action de SO^4H^2 sur un mélange d'acides gallique et benzoïque, **2**, 311.
SIEVERKING. Extract. du mercure, **1**, 330.
SILVA. Synthèse de l'isopropylbenzine, **2**, 529.
SMITH (E.). Purific. du bismuth, **1**, 329.
SMITH (Lawr.). Puits de gaz, **1**, 139.
SMITH (Watson). Prépar. du diphényle, et du dinaphtyle, **1**, 305.
SOCIÉTÉ CHIMIQUE. Modification du règlement, **1**, 2.
SOKOLOFF. Oxyd. des organes animaux dans les recherches médico-légales, **2**, 348.
SOKOLOWSKI (N.). Action du brome sur l'acétone, **1**, 371.
SORBY (W.-C). *Voy*. W.-R. HODGKINSON.
SOROKINE (W.). Diallyldiméthylcarbinol, **1**, 449.
Rech. de l'acide cyanhydrique, **2**, 110.
SOUZA (E. de). Amalgames, **1**, 165.
SPICA. *Voy*. PATERNO.
SPIESS (G.). *Voy*. E. HEPP.
SPITZER (F.-V.). *Voy*. V. MEYER.
STACKMANN (W.). *Voy*. O. DOEBNER.
STAEDEL (W.) et H. RUGHEIMER. Action de AzH^3 sur le phénylchloracétyle, **2**, 186.
STAMM (L.). Couleurs vapeur par nitralizarine, **2**, 91.
STEIN (G.). *Voy*. Ad. CLAUS.
STEIN (W.). Outremer, **2**, 40.
STEINER (A.). Constit. des fulminates, **1**, 117.
STEMPNOWSKI. Action de la potasse sur le bromure d'éthylène, **2**, 154.
STENHOUSE (J.) et C. GROVES. Dér. sulfuriques de la naphtaline, **1**, 38.
Dinitrosorcine et dinitrorcine, **2**, 394.
STOLBA (Fr.). Nickelisation et cobaltisation du fer, **1**, 185. — Fluosilicate d'ammonium, 558.
STORCK et DE CONINCK, Jaune vapeur au chromate, **2**, 92.
STRUVE (A.). Nouv. mat. de l'organisme offrant le spectre de l'oxyhémoglobine, **1**, 84.
STRUVE (R.). Dér. du phénanthrène, **2**, 308.
STUCKENBERG (K.). Acide nitrophénolsulfureux, **2**, 288. — Dér. benzoylés de l'orthoparadiamidophénol, **2**, 401.
SULLIVAN (C.O'). Action du malt sur l'amidon, **1**, 181.

T

TAWILDAROW. Butyrone, **1**, 370.
TERREIL (A.). Recherch. de la fuschine dans les vins, **1**, 193. — Métaux qui accompagnent le fer, 350.
THOERNER (W.). Dér. de la paracrésylphénylacétone, **2**, 205.
THOMAS (Alf.). Acide nitrométabromophénylsulfureux, **2**, 184.
THOMSEN (J.). Prépar. des chlorures, bromures et oxydes d'or, **1**, 50. — Rech. thermiques sur l'or, 56. — — sur le cobalt et le nickel, **2**, 360. — sur l'étain, 361.
THOMSEN (L.). *Voy*. E. B. BUCKNEY.
THOMSON (G.). *Voy*. R. FITTIG.
THUDICHUM (J. L. W.). Biliverdine, **1**, 323.
THUDICHUM (J.-L.-W.) et H.W. HAKE. Sur l'occlusion de H par le cuivre et son importance dans l'analyse organ., **1**, 135.
THUDICHUM (J.-L.-W.) et C. T. KINGZETT. Hémine, etc., **1**, 322. — Acide glycérophosphorique, 322.
THÜRACH. Purific. du bismuth, **2**, 39.
TIEMANN (F.) et W. HAARMANN. Principes de la vanille nat. **1**, 236.
TIEMANN (F.) et HERZFELD. Dér. de l'aldéhyde paroxybenzoïque, **2**, 303.
TIEMANN (F.) et Kaeta Ukimori MATZMOTO. Dérivés des acides méthyl- et diméthylprotocatéchique, **1**, 301.
TIEMANN (F.) et Benno MENDELSOHN. Constit. des dér. conyféryliques et vanilliques, **1**, 423.
Principes du goudron de hêtre, **2**, 300.
— *Voy*. C. REIMER.
TIMIRIASEFF. Analyse des gaz. Appareil spectral, **2**, 2.
TOLLENS (B.). Pouv. rotat. du glucose, **2**, 472.
TOPF. *Voy*. C. LIEBERMANN.
TRÈVE et DURASSIER. Action ciselante des acides sur les métaux, **1**, 380.
TRIBE (A.). *Voy*. J.-H. GLADSTONE.
TROOST (L.) et P. HAUTEFEUILLE.

Causes d'erreurs dans la détermin. des densités de vapeurs, 2, 68.
TRUELLE (A.). Dosage des sucres et de l'acidité des pommes, 1, 398.
TURPIN. Caoutchouc vulcanisé, 2, 326.
TUSON et E. NEISON. Dosage du mercure, 1, 474.

U, V

URICH (A.). *Voy.* E. SHULZE.
VALITZKY. Rech. sur la cholestérine, 1. 262.
VILEGINSKY. Bétuline, 1, 370, 451.
VILLIERS (A.). Mélézitose, 1, 98.
Chlorure margarique et dér. 2, 22.
VINCENT (C.). Distillation des vinasses de betteraves, 1, 148. — Réactions de la triméthylamine, 194.
Nouv. procédé de fabric. des sulfures, carbonates et sulfo-carbonates, 2, 418.
VOGEL (H. W.). Réactions spectrales du sang, 1, 83. — Falsific. des vins, 523.
Réactions spectrales de l'alumine et de la magnésie, 2, 475.
VOHL (H.). Acide lactique dans la ferment. de l'inosite, 2, 79.
VORSTMANN (G.). Comb. ammoniaco-cobaltiques, 2, 165.

W

WACHENDORFF. Dér. des nitrotoluènes isom., 2, 32.
WACHSMUTH. Dens. des solutions d'ammoniaque, 1, 235.
WAGNER. Action du cyanure rouge sur les teintes de la garance, 1, 42.
WAGNER (A.). Action des sol. salines sur les métaux, 1, 93.
WAGNER (G.). Action du zinc-éthyle sur l'acroléine, 2. 109.
WAGNER (R.). Emplois du vanadate ammonique, 2, 41.
WALD (H.). Dér. azoïques du diphényle, 2, 403.
WALDBAUER (A). *Voy.* C. HELL.
WALDSTEIN (Mart.). Ether benzhydroxamique, 1, 34.
— *Voy.* C. LIEBERMANN.
WALL (E.). Bromuration des carbures de la série grasse, 1, 268.
WALLACH (O.). Action de PCl^5 sur les amides, 2, 269.
WALLACH (O.) et P. HUNAEUS. Acides acryliques chlorés, 2, 375.
WARTHA. Infl. de la pression sur la combustion, 2, 156.
WASILEWSKY. Extract. et rech. de l'atropine, 2, 416.
WASSERMANN. Dér. de l'eugénol, 1, 147.
WEDDIGE (A.). Action de AzH^3 sur oxalate de méthyle, 1, 58.
WEIDEL (H.). Dér. de la cinchonine, 1, 470.
WEIL (Fréd.). *Voy* Ferd. JEAN.
WEITH (W.). Carbodiphénylimide, 1, 182. — Urées substituées, 181. Carbotriphényltriamine, 2, 364.
WELDE (H.). Acides sulfodicarboniques, 2, 77.
WENGHOEFER. Action de SO^2Cl^2 et du chlorure de sulfuryle sur l'aniline, 2, 373.
WESELSKI (P.) et R. BENEDIKT. Glycyrrhétine, 1, 414.
WESELSKI (P.) et J. SCHULER. Prép. de l'hydroquinone, 1, 416.
WICHELHAUS (H.). Synthèse de l'indigotine, 1, 282.
— *Voy.* M. SALZMANN.
WIDMANN (O.). Dér. chlorés de la naphtaline, 2 505.
— *Voy.* A. ATTERBERG.
WIESSNER (J.). Carbonisation des fibres végétales et animales, 1, 140.
WILL (H.). *Voy.* E. de GORUP-BESANEZ.
WILLGERODT. Action de la dinitrochlorobenzine sur le sulfhydrate d'aniline, 1, 272. *Idem* sur l'ammoniaque alcoolique, 273. — *Idem* sur la paratoluidine, 273. — *Idem* sur la benzidine, 276. — Action de la chloronitrobenzine α sur la nitraniline, 513. — *Idem* sur l'oxamide, 513.
Dér. de la dinitrochlorobenzine α, 2, 185.
WILLIAMS (Carleton). Combin. de $SbCl^5$ avec les alcools, 1, 177.
WILLM (E.). *Voy.* Ch. GIRARD.
WILLMRATH Purific. de la gutta-percha, 1, 520.
WILM (Th.). Action de l'éther chlorocarbonique sur le cyanate de potassium, 2, 560.
WINKLER (Cl.). Fusion du nickel et du colbat, 1, 186. — Arsenic des résidus de fuchsine, 334.
WINOGRADOFF. Isopropylméthylcarbinol, 1, 554.
WISCHNEGRADSKY. Isomères de l'amylène, 1. 261, 452.
WITT (Otto N.). Chrysoïdine, 2, 330.
WOEHLER (F.). Action de la flamme

de l'alcool sur le palladium, 2, 158. — Sép. de l'arsenic du nickel et cobalt, 480.
WORONSTOFF. Acide dipropyloxalique, 2, 350.
WREDEN. Constit. de l'acide camphorique, 2, 111.
WREDEN et ZNATOWITCH. Hydronaphtalines, 2, 111.
WRIGHT (C. R. A.). Alcaloïdes de l'*Aconitum napellus*, 2, 318.
WROBLEWSKY (E.). Ethyldiméthylbenzine symétrique, 1, 66.
Constit. des dér. de la benzine, 2, 87.
WURTZ (Ad.). Paraldol, 1, 114. — Phosphites, 1, 565.
Polymère de l'oxyde d'éthylène, 2, 168. — Dér. du dialdol, 169.
WYROUBOFF. Ferrocyanures, 1, 169.
WYSS (G.). Glyoxaline, 2, 9.

Y

YVON. Analyse des vins fuschinés, 1, 2. — Sous-nitrate de bismuth, 491.

Z

ZANNI (Jos.). *Voy.* W. LOSSEN.
ZINCKE (Th.) et BREUER. Hydrobenzoïne et isohydrobenzoïne, 2, 213. — *Voy.* F. ROTERING.
ZININE. Isolépidène, 1, 456.
Acide amarique, 2, 559.
ZNATOWITCH. *Voy.* WREDEN.
ZOPPI. Traitement des minerais de cuivre, 2, 40.
ZULKOWSKI (C.). Constit. de la rosaniline, 1, 311. — Coralline, 2, 573.
ZÜRCHER (Ch.). Indigo vapeur, 1, 45.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOMES XXVII ET XXVIII, NOUV. SÉRIE, ANNÉE 1877, T. 1 ET 2.)

A

ACÉTAMIDE. Action de l'α dinitrochlorobenzine, 2, 185.

ACÉTAMIDOBENZOIQUE (Acide). Et sel de Ag. 1, 416.

ACÉTAMIDOPHÉNOL. Prépar. Propr. 2, 194.

ACÉTAMIDOPHTALIQUE (Acide), 1, 415

ACÉTAMINES. Oxyd. par permanganate, 1, 415.

ACÉTANILIDE. Nitration, 1, 130. — Action de l'iodure d'éthyle, 2, 278. — de SO^2Cl^2, 373; — du chlorure éthylsulfurique, 374. — Action de la chaleur rouge, 395.

ACÉTATES. Action de CO^2, 2, 256.

— D'AMYLE. Action de l'iode en présence de l'aluminium, 1, 176.

— de BARYUM. Action de CO^2, 2; 256.

— de BENZYLE. Action du sodium, 2, 399.

— D'ÉTHYLE. Action de l'iode en présence de l'aluminium, 1, 176. — Action de CrO^2Cl^2, 2, 276.

— de MAGNÉSIUM. Prépar. à l'état crist. Fermentation, 2, 369.

— de PLOMB. Action de CO^2, 2, 257.

— de SODIUM. Action de CO^2, 2, 257.

— de ZINC. Action de CO^2, 2, 257.

ACÉTIQUE (Acide). Action de PCl^5, 1, 116. — de CrO^2Cl^2, 250.

— (Anhydride). Prépar., 1, 450.

ACÉTO-ANISHYDROXAMATE DE PLOMB, 1, 371.

ACÉTOBENZHYDROXAMATE DE PLOMB, 1, 371.

ACÉTOCHROMATE de chrome, 1, 250.

ACÉTONAMINES. *Voy.* ACÉTONE.— DI-et TRIACÉTONAMINE.

ACÉTONE. Prés. dans l'urine des diabétiques, 1, 368. — Action du brome : dér. mono- et dibromé, 371.

Bases acétoniques. Déhydrotriacétonamine, 2, 15. — Déhydrodiacétonamine, 15. — Bases dér. des acétonamines, 15. Chloroplatinate de deux bases nouvelles, 20.

— *Voy.* DI-et TRIACÉTONAMINE.

ACÉTONES. Synthèses par le phosgène, 1, 19; 2, 286, 402. — Prod. de condensation analogue à l'oxyde de mésitylène, 1, 265. — Action de quelques agents oxyd. 2, 378.

ACÉTONITRILE. Action des bases sur les dér. chlorés, 2, 10. — Action du chlore, 11. — de H^2S, 295.

ACÉTOXYLIDE. Oxydation, 1, 45. — Modific. α, 1, 466. — dér. nitré, 467.

ACÉTYLACÉTATE DE BUTYLE, 1, 298.

ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE. Oxydation, 1, 299. — Action de l'aniline, 299.

ACÉTYLACÉTIQUE (Acide). Fixation de CyH : acide oxypyrotartrique, 1, 121. — Action de l'iodure d'isopropyle sur son éther sodé, 224. — Nouvel éther, 298. — Constit. des dér. de substit. de son éther et action de PCl^5, 2, 369. — Action de CS^2 sur l'éther diacétique, 371. — Action de HgO, 373.

ACÉTYLCITRATE TRIMÉTHYLIQUE, 2, 173.

ACÉTYLÈNE. Bromure, 1, 369. — Hydrate, 540. Action de SO^4H^2, 2, 107. — Form. 484.

ACÉTYLCRÉOSOL. Prépar. Propr., 2, 301. — Oxydation : ac. vanillique, 301.

ACÉTYLÉTHYLACÉTIQUE (Acide). Action de KHO sur son éther bromé, 1, 484.

ACÉTYLISOPROPYLACÉTATE D'ÉTHYLE. Action de KHO sur ses dér. bromés, 1, 483.

ACÉTYLMÉTHYLACÉTIQUE (Acide). Action de KHO sur son éther bromé, 1, 484.

ACÉTYLNAPHTYLSULFO-URÉE, 2, 103.

ACÉTYLOSTRUTHINE, 2, 413.

ACÉTYLPARACOUMARIQUE (Acide), 2, 304.

ACÉTYLPARACRÉSYLSULFO URÉE, 2, 103.

ACÉTYLPAROXYBENZOÏQUE (Aldéhyde

Prépar. Prop., 2, 303. — Combin. avec anhydride acétique, 303.
ACÉTYLVALERIANIQUE (Acide). Prépar. Prop., 1, 224. — Action du brome, 225.
ACIDES. Acides sulfoconjugués dans l'urine, 1, 324. — Constit. des acides dissous, 338. — Dosage de l'acidité dans les pommes, 399. — Acides aldéhydiques, 1, 420, 424, 425. — Oxydation des oxacides α de la série glycolique, 501.
Action de BrH et de IH sur les acides non saturés, 2, 83. — Synth. d'acides polybasiques par l'acide salicylique et l'anhydride carbonique, 125. — Prépar. de certains acides mono-, bi et trichlorés, 369. — Oxyd. des acides gras, 379. — Oxyd. de l'acide $C^{11}H^{20}O^2$ contenu dans le pétrole brut, 385. — Nature de cet acide, 386. — Synth. d'acides gras aromat., 399. — Synth. par $COCl^2$, 402. — Chal. de form. des acides, 444, 451. — Form. des acides étherés isom. (thermochimie), 536. — Acides isom. 537. — Chal. dégagée par les acides anhydres et l'eau, 514.
ACIER. Classification des aciers, 1, 477. — Présence de AzH^3 dans les barres d'acier. 478, 520. — Préserv. de l'oxydation pendant la trempe, 520.
ACIÉRATION du cuivre, 1, 329.
ACONITINE. Purific, 1, 318.
ACONITIQUE (Acide). Prés. dans *l'Adonis vernalis*, 1, 368. — Addition de HBr, 369. Prépar. 2. 174. — Action du brome, 174. — Prés. dans la canne à sucre et dans le sucre, 386.
ACONITUM NAPELLUS. Alcaloïdes, 2, 318.
ACRYLIQUE (Acide). Dér. chlorés, 2, 375.
ACROLÉINE. Action du zinc éthyle, 2, 109. — Nature de l'acroléine chlorhydrique. 350
AFFINITÉ. *Voy*, CATALYTIQUE (Action) et RÉACTIONS.
AGARICUS MUSCARIUS. Principes actifs, 1, 220.
AIR. Elasticité, 1, 456.
ALBUMINE. Dosage dans le serum et le lait, 2, 569.
ALBUMINOÏDES (Mat.). Prod. de dédoublement, 1, 145. — Action de la baryte : tyroleucine, 2, 316.
ALCALIMÉTRIE. Emploi de la fluorescéine, 1, 572.
ALCALIS. Dosage par xanthate de pot. 1, 473. — Extraction des varechs, 573.
ALCALOÏDES de *l'Agaricus muscarius*, 1, 220. — du *Jaborandi*, 317. — Pouv. rotat. des alcaloïdes du quinquina, 317. — Action du phénol, 469.
Alcaloïdes du coto, 2, 317. — de *l'Aconitum napellus*, 318.
ALCOOL. Combin. avec $SbCl^5$, 1, 177.
Action de SO^2Cl^2, 507. — de l'acide oxalique, 510. — Prés. dans l'organisme, 2, 320. — Dosage volum. 480.
ALCOOLS. Synth. d'alcools tertiaires contenant 3 radicaux différents, 1, 264. — Remplacement de l'amalgame de sodium par le sodium dans leur prépar. par le procédé Saytzeff, 265. — Mode de form. et propr. des alcools non saturés, 450. — Alcool dér. de l'aldéhyde orthotoluique, 498. — Action de SO^2Cl^2 sur les alcools, 507. — Action de l'acide oxalique sur les alcools monatoniques, 510.
Action de l'acide sulfocyanique, 2, 367. — Chaleur de form., 450. — Infl. de l'isomérie sur la form. de leurs éthers composés, 560, 563.
ALDÉHYDAMMONIAQUE. Phosphorescence, 2, 167. — Constit. 259.
ALDÉHYDE. Action du benzonitrile, 1, 509. — Action de H^2S, 2, 268.
ALDÉHYDES. Form. par chloroforme et phénols, 1, 221. — Acides aldéhydiques par phénols et chloroforme, 420, 424, 425. — Combin. avec les nitriles, 509.
Prop. phosphorescentes des aldéhydes polymérisées, 2, 167. — Synthèse, 168. — Prépar. des thialdéhydes, 267. — Chal. dégagée par leur form. 451 ; — par la form. des aldéhydes isom., 538.
ALDHÉYDOSALICYLIQUE (Acide). Prépar. et propr. des acides *para* et *ortho*, 1, 421.
ALDÉHYDOVANILLIQUE (Acide). Form., 1, 424. Propr. 425.
ALDÉHYDOXYDRACYLIQUE (Acide). Prépar. propr., 1, 422.
ALDOL. Polymérisation (paraldol), 1, 114. — Dér. du dialdol, 2, 169.
ALIZARINE. Action de la glycérine et de SO^4H^2, 2, 62. — Rech. dans la purpurine, 407.
ALLANTOÏNE. Form. par acide urique dans l'économie, 1, 320.
ALLIAGES. Action des sol. salines, 1, 94.
ALLOPHANATE D'ÉTHYLE Form. 2, 560.
ALLOPHANATE D'ÉTHYLE SULFURÉ. Form. présumée, 2, 368.

ALLOXANE. Action de la chaleur, 1, 217.
ALLOXANTINE. Action de la chaleur, 1, 217.
ALLYLDIYMÉTHYLCARBINOL. Synthèse. Propr. 1, 448.
ALLYLÈNE. Form. par anhydrides bromocitraconique et bromocitrapyrotartrique, 2, 459.
ALLYLEUGÉNOL, 2, 314.
ALOÈS. Applic. en teinture, 1, 333.
ALUMINIUM. Dosage en présence de PO^4H^3, 1, 106. — Action de Mg. sur ses sels, 111. — Action de CO^3Na^2, 167. — Azoture, 168. — Action sur les éthers en présence de l'iode, 176. — sur les chlorures en présence de Al^2Cl^6, 482. — Chloroplatinite, 1, 213. — Platonitrite et diplatonitrite, 245. — Dépôt galvanique, 382. — Fabric. des sels d'alumine purs, 420. — Réaction spectroscopique, 475; — rech. à côté du fer, 477.
ALUN. Solubilité des aluns, 1, 562. — Dissociation des cristaux à 100°, 2, 351.
AMALGAMES. Compos. des amalgames d'argent, d'or, de sodium, de potassium à diverses température. 1, 165.
AMANDES. Asparagine dans les amandes douces, 1, 518.
AMANITINE. Extract., 1, 221.
AMARINE. Plosphorescence, 2, 298.
AMARIQUE (Acide). Prépar. Action des alcalis, 2, 559; — acide pyroamarique, 559; — acide isobutylamarique, 559.
AMIDES. Action de CyI, 1, 131. — Acide amidé produit dans le dédoubl. de l'albumine, 145. — Action de PCl^5, 2, 269, 288. — Thiamides des acides monobasiques, 289. — Form. des amides par les sels amon. — Chal. dégagée, 2, 451.
AMIDOBENZANILIDE et chlorhydrate, 1, 130.
AMIDOBENZOÏQUE (Acide). Acide dér. de l'acide nitrobenzoïque fusible à 135°, 1, 123. — Dér. carbamidés, 132.
AMIDOBROMOPHÉNYLSULFUREUX (Acide). Chlorostannite, 1, 303.
AMIDODIMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE (Acide) et sels, 1, 303.
AMIDOMALONIQUE (Acide). Réactions, 1, 506.
AMIDON. Réaction de l'iode, 1, 138, 2, 452. — Action de l'extrait de malt, 1, 181. — du ferment de la digitale, etc., 254.
AMIDOPHÉNOL. Action de l'anhydride acétique : éthénylamidophénol, 2, 193. — Acétamidophénol, 194. — Action du chlorure de benzoyle : benzénylamidophénol, 194; benzoylamidophénol, 195. — Action de l'anhydride phtalique : phtalamidophénol, 195. — Action de l'anhydride acétique sur le paramidophénol, 196.
— *Voy.* DIAMIDOPHENOL.
AMIDOPHÉNYLSULFUREUX (Acides). Sels d'argent *para*, *ortho* et *méta*, 2, 184. — Dér. bromé et dér. nitré, 185. — Production et sépar. des trois isomères, 397. — Action du brome, 397.
AMIDOPHTALÉINE du phénol, 1, 457.
AMIDOPHTALIQUE (Acide). Prépar. Ether, 2, 299.
AMIDOPROPIONIQUE (Acide). Obtention, 2, 266. Propr. 267. Action de la cyanamide, 267.
AMIDO-UVITIQUE (Acide). Prépar. et propr. des acides α et β, 1, 28. — Action de l'acide azoteux, 29.
AMINES. Action de l'acide azoteux, 2, 2. — Bases acétonamiques, 15.
AMMÉLIDE. Form. Compos., 2, 8.
AMMONIAQUE. Absorption par le gypse, 1, 137. — Chloroplatinite, 210. — Platonitrite, 243. — Richesse des sol. de diverses densités, 235. — Présence dans l'acier, 478, 520. — — Action de COS, 2, 160.
AMYGDALINE. Mat. qui l'accompagne dans les feuilles de laurier, 1, 481.
AMYLANHYDROBENZOYLE - DIAMIDOBENZINE, 1, 131.
AMYLÈNE. Constit., 1, 261, 452. — Action de SO^4H^2, 261, 453, 454. — Amylène dér. des alcools amyliques de ferment., 452. — Oxydation, 453. — Prépar. de l'isopropyléthylène, 455. — Constit. de l'amylène dér. de l'iodure d'amyle, 2, 106. — Amylènes contenues dans l'amylène commercial, 563.
— BROMÉ, action de KHO, 2, 347.
AMYLEUGÉNOL, 2, 314.
AMYLGLYCOL. Oxydation, 1, 501.
AMYLIQUE (Alcool). Alcool tertiaire, diméthyléthylcarbinol, 1, 452. — Action de l'acide oxalique, 511. — Dér. de l'alcool de ferment., 1, 452, 2, 27. — Conversion de l'alcool lévogyre en alcool inactif, 27. — Action de $ZnCl^2$ sur l'alcool de ferment., 562.
AMYLMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE (Acide), 2, 314.
AMYLTRIMÉTHYLAMMONIUM. Chlorure, 1, 514.

ANTHONE. Extr. de l'élemi. Propr. 1, 514.
ANALYSE DES GAZ. Analyse des gaz pyrogénés. 1. 155.
— IMMÉDIATE des tissus des végétaux, 2, 174.
— ORGANIQUE. Influence de l'occlusion de l'hydrogène par le cuivre, 1, 135. — Emploi du platine, 570.
Dosage de P,S,As, Cl, etc., 2, 137. — Nouv. procédé d'analyse élémentaire, 479. — Dosage des halogènes, 479.
ANGÉLIQUE (Acide) de l'essence de camomille romaine, 2, 21. Propr. 21. Constit. 22.
ANHYDROBENZOYLE - DIAMIDOBENZINE. Action des iodures alcooliques, 1, 130.
ANILINE. Dér. chloronitrés, 1, 30. — Réaction (rhodéine), 144. — Action du chlorure de soufre, 269. — de l'iodure de méthyle ; dér méthylés, 2, 3, 276, 277, 280. — Chloruration totale, 2, 119. — Action du chlorure et du bromure de méthyle, 279. — de l'acide azoteux en présence de la phénylène-diamine : chrysoïdine, 328. — Rech. thermiques sur ses dérivés, 154. — Action de SO^2Cl^2 et du chlorure éthylsulfurique. 373. — Action du potassium, 530.
ANISHYDROXAMIQUE (Acide). Sel plombique double, 1, 374.
ANISIDINE. Phosphorescence, 2. 168.
ANISIQUE (Aldéhyde). Prépar. 1, 303.
ANISOL. Chloruration complète, 2, 101.
ANTHRACÈNE. Action de $CaOCl^2$, 1, 143. — Dosage, 327. — Dér. chlorés et bromés. 484. — Mat. color. nouvelles, 2, 62. — Chloruration complète, 118. — Sépar. du phénanthrène, 306.
ANTHRAFLAVIQUE (Acide) et ANTHRAFLAVONES α et β. Rech. de M. *Rosenstiehl*, 1, 80.
ANTRAGALLOL. Prépar. propr. 2, 312. — Combin. plombique ; dér. triacétylé, 312. Constit. 313
ANTHRANOL. Prod. de reduction de l'anthraquinone. 1, 462.
ANTHRAPURPURINE. Rech. de MM. *Chuack* et *Roemer*, 1, 79.
ANTHRAQUINONE. Form. par anhydride benzhydryle-benzoïque, 1, 36. — Prépar. 143. — Réduction : anthranol, 462. — Dér. anthraquinoniques obt. par phtaléine du phénol, 458.
Rech. de M. *Liebermann*, 2, 308.
ANTICHLORE. Emploi de l'azotite de sodium, 1, 187.
ANTIMOINE. Dépôt galvanique, 1, 382.
APIINE. Compos. 2, 313. Extr. propr., 314. Réactions, 315.
APIOL. Prépar. 2. 225, Propr. Action de la potasse, 226.
APPRÊTS. Thao, 1, 426.
ARGENT. Chloroplatinite, 1, 211. — Extr. par hyposulfite de calcium, 233. — des bains de cyanures, 576. — Platonitrite, 243. — Affinage. Présence du sélénium, du platine et du palladium dans les monnaies, 284 — Dosage par la méthode de Volhard, 2, 568.
ARGENTURE du verre et de la porcelaine, 1, 429.
AROMATIQUES (Combin.). Combin. du groupe de l'azote, 1, 32. — Combin. arséniées, 2, 124. — Chloruration complete, 1, 268, 2, 117. — Bromuration, 2, 121. — Production par la glycérine, 2, 38. — Phénom. de condensation dans l'orthosérie, 193. — Hydrogénation, 497.
ARSENIC. Dosage, 1, 6. — Extr. industrielle des résidus de fuschine, 334 — Combin. aromat. Arséphényle et dér. 2, 124. — Dosage dans les mat. organ., 137. — Sépar. de Co et Ni, 480.
ARSENIEUX (Acide). Combin. chromique, 2, 163. — Oxydation, 496.
ARSÉNIOCYANOGÈNE, 2, 163.
ASPARAGINE. Prés. dans les amandes douces, 1, 518.
Dér. uréiques, 2, 25. — Action de Cl et de Br, 25.
ATOMICITÉ des métaux des terres rares, cérium. etc., 1, 206.
ATROPINE. Extract. et rech., 2, 410.
AURENTIA. Mat. color. 1, 189.
AURINE. Transform. en rosaniline, 2, 422. Prépar., 423.
AZOBENZIDE. Form. 2, 29, 530. — Bromuration totale, 122.
AZODIBROMOBENZINE. 2, 30.
AZODIIOBENZINE, 2, 31, 32.
AZOPARACRÉSYLMÉTHAZONIQUE (Acide). et sels. 2, 275.
AZOPHÉNYLMÉTHAZONIQUE. (Acide), 2, 274.
AZOTATES. Solubilité des azotates alcalins, 1, 561.
— d'ARGENT. Action de H *pur*, 2, 356.
— de BISMUTH. Rech. de M. *Yvon*, 1, 491. Azotate normal. 492. Sous-azotates, 492. Action de la chaleur, 493. — des carbonates terreux, — de l'eau, 494.

— de MERCURE. Combin. avec HgS, 2, 356.
AZOTE. Action de l'ozone, 1, 160; — de l'eau, 338. — Dosage par le procédé *Will* et *Varrentrapp*, 482, — dans les dér. nitrés, 2, 28. — Chal. de form. de ses composés oxygénés, 433. — Combin. avec l'oxygène sous l'influence de l'électricité, 482. — Fixation sur les composés organ., 485, 486.
AZOTIQUE (Acide). Action des métaux, 1, 108. — Chal. de form. 2, 433. — Chal. dégagée par sa formation à l'aide de l'anhydride et de l'eau, 545.
AZOTITES ALCALINS. Prépar. 1, 434.
— d'AMMONIUM. Form. 1, 338.
— de SODIUM. Emploi comme antichlore, 1, 187.
AZOTURE d'ALUMINIUM. Form. 1, 167. Propr. compos., 168.
AZOXYDIBROMOBENZINE, 2, 30.
AZOXYDIIODOBENZINE. Prépar. Propr. 2, 31. Modific. *meta* et *para*, 31.

B

BARYUM. Volatilité, 1, 168. — Chloroplatinite, 211. Platonitrite, 244. — Prépar. propr. 2, 157.
BAUME DE TOLU. Ses principes, 1, 184.
BENZAMIDE. Dér. éthylé et méthylé, 1, 133.
BENZANILIDE. Dér. nitré et amidé, 1, 130.
BENZÉNYLAMIDOPHÉNOL. Prépar. 2, 194; Propr. 195
BENZHYDROL corresp. à la benzophénone tétraméthylée et diamidée, 2, 286.
BENZHYDROXAMATE D'ÉTHYLE. Prépar. 1, 34. Propr., combin. 35. Action de la chaleur, 35. Combin. argentique et méthylique. Constit. 35.
BENZHYDROXAMIQUE (Acide). Sel plombique double. 1, 374. Dér. éthylé, 374; — méthylé, 375.
BENZHYDRYLE-BENZOIQUE (Anhydride β). Prépar. 1, 36.
BENZHYDRYLE-ISOPHTALIQUE (Anhydride) et sels, 2, 211.
BENZIDINE. Action de la dinitrochlorobenzine α, 1, 276.
BENZINE. Dér. tétrachlorés, 1, 29 Autres dér. tétrasubstitués, 30. — Action de $SbCl^5$, 116. — Form de C^6Cl^6 par chloruration complète de C^6H^{14}, 267. — Prés. dans le gaz d'éclairage, 535.

Dér.
2, 30
— Bro
tion du
sence
tion en
Action
$SnCl^4$,
res, 39
sence
nation,
d'isopr
BENZOIQU
1, 116.
BENZOIQU
amères
208. —
BENZONIT
1, 509.
BENZOPHI
$COCl^2$,
BENZOYL
2, 195.
BENZOYL
BENZOYLI
duction
BENZOYLI
2, 186.
BENZOYLI
BENZOYLI
Propr.
duction
BENZOYLI
BENZOYLI
207.
BENZYLE-
Propr.
BENZYLEU
BENZYLIS
211. —
BENZYLIS
Propr.
BETTERA
270.
BETULINA
222.
BÉTULINE
451, 2
tions, 2
Oxydat
BETULIQU
BIBLIOGR
— *Ara*
des vin
miste, 1
BILE. Mat
BILIRUBIN
— Hydr
BILIVERDI
Transfo
BISMUTH.
Oxybro
161. —

Dépôt galvanique, 1, 382.—Réaction avec ferricyanure, 472. — Azotates, 491. — Oxyde Bi^2O^4, 2, 162.
Bleu de France, 1, 174.
— de Prusse soluble, 1, 172; ses réactions, 173.—Compos. du bleu de Prusse, 173.
Bleu indigo vapeur, 1, 45,
Bois tannants, 2, 524.
Borax. Exploitation en Californie, 2, 227. — Action de CO^2, 257.
Bore. Ses diverses modific. 1, 556. Chal. spécif. 558.
Borique (Acide). Action sur les végétaux, 1, 517.
Brésiléine. Form. 2, 310. Compos., 311.
Brésiline. Purific. Relations et compos. 2, 310. — Dér. tétracétylé. — Combin. plombique, 310. Dér. chloré et bromé, 311.
Bromacétone. Prépar. Propr. 1, 371.
Bromal. Combin. avec la lactide, 1, 63.
Bromamidophénylsulfureux (Acide). Form. 2, 397, 398.
Bromanthracène. Prépar. Propr. 1, 464.
Brome. Dosage dans les mat. organ., 2, 137, 479. — *V.* Substitutions. Chal. de form. de ses composés, 439.
Bromhydrique (Acide). Prépar. 2, 347.
Bromobiliverdine. Prépar. Propr. 1, 323.
Bromobrésiline, 2, 311.
Bromocitraconique (Anhydride). Action de AzH^3: allylène, 2, 460.
Bromocitrapyrotartrique (Anhydride). Action de AzH^3, 2, 459.
Bromocyanaphtalines. Prépar. 2, 216. Modific. α, 216; modific. β. 217.
Bromodéhydracétique (Acide). 1, 300.
Bromodiamidocrésylsulfureux (Acide) et sels, 2, 285.
Bromofluorescéine. Prépar. Propr. 1, 72.
Bromoforme. Propr. 2, 259.
Bromo-hydrocinnamique (Acide), 2, 86
Bromo-isobutyrique (Acide). Form. Propr. Action de KHO alcooliq. 2, 384. Ether, 380.
Bromonaphtaline. Action du brome, 2, 514. Dér. nitré, 515.
Bromonaphtamide, 2, 217.
Bromonaphtoïques (Acides). Prépar. 2, 217. Acide α et sels, 217. Acide β et sels, 217.
Bromonaphtylsulfinique (Acide). 2, 135.
Bromonaphtylsulfureux (Acide α). Prépar. Propr., 2, 516. Chlorure; bromure, 516. Amide, 516. — Action du brome, 517.
Bromonitrobenzine (Méta). Dérivés, 2, 30.
Bromophénylsulfureux (Acides). Prépar. de l'acide *méta*, 2, 181. — Action du chlore sur le sel d'argent, 181. — Acide *ortho*; ses sels; chlorure; amide, 398. — Dér. amidé, 399.
Bromosuccinique (Acide). Prépar. par acide fumarique, 2, 83. — Transf. en acide éthényle-tricarbonique, 348.
Bromoxylène. Action de l'iodure d'éthyle, 1, 66.
Bromure d'acétylène. Prépar. Propr. 1, 369. — Action du zinc, 446.
—alcalins. Solubilité, 1, 110, 561.
— d'aluminium. Action sur les hydrocarbures, 2, 50. 152, 346.
— d'ammonium. Solubilité, 1, 110.
— d'anthracène (di). Prépar. Propr. 1. 464.
— de benzyle. Dér. bromés isom. 1, 279.
— de bromacétyle. Action du zinc-méthyle, 1, 554.
— de cadmium. Solubilité, 1, 110. Solub. des bromures doubles alcalins, 110.
— de carbone C^6Br^6. Form. 2, 153.
— d'éthyle. Action de $SbCl^5$ 1, 115.
— d'éthylene. Action de $SbCl^5$, 1. 115; — du zinc, 446; — de l'oxalate d'argent, 554; — du carbonate potassique, 2, 57; — de la potasse, 154.
— — bromé. Action du cyanure d'argent, 2, 349.
— d'isopropyle. Form. par bromuration du cymène, 2, 346.
— d'or. Prépar. du bromure anhydre $AuBr^3$, 1, 51. Bromhydrate, 51.— Bromure Au^2Br^4, 51. — AuBr, 52.
— de propylène. Action de l'oxalate d'argent, 1, 554. — Bromure de propylène normal, 368.
— de triméthylène (ou de propylène normal). Form., 1, 368.
Bronze d'aniline, 1, 426.
Bronze de manganèse, 1, 138.
Bronze phosphoré. Applic industr., 1, 381.
Brunissage du fer, 1, 574.
Bryoïdine. Extr. de l'élemi; propr., 1, 514.
Butylamarique (Acide *iso*), 2, 559.

BUTYLAMINE (normale). Transform. en acide isobutyrique, 2, 273.
BUTYLBENZINE, 2, 400.
BUTYLÈNE. Prod. de condensation de l'isobutylène, 1, 370.
Action de HCl sur les butylènes isomér., 2, 460.
BUTYLEUGÉNOL, 2, 314.
BUTYLGLYCOL. Dér. de l'alcool de ferment., 1, 63. — Oxydation, 64. — Action de l'eau, 64.
BUTYLIQUE (Alcool). Action de SO^2Cl^2, 1, 508. — de l'acide oxalique, 511.
BUTYLMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE (Acide), 2, 314.
BUTYRATE DE BENZYLE. Prépar. Prop., 2, 400. — Action du sodium, 400.
BUTYRIQUE (Acide). Transform. de l'acide normal en acide *iso*, 1, 22. — Chloruration complète, 267. — Dér. éthoxylé de l'acide *iso*, 2, 385.
BUTYRONE. Prépar. Action de PCl^5, 1, 370.

C

CACHOU, de Laval, 1, 43.
CADMIUM. Solubilité de quelques sels, 1, 109. — Chloroplatinite, 212. — Diplatonitrite, 245. — Dépôt galvan. 382. — Réaction avec cyanure rouge, 472.
CAFÉINE. Extract. 1, 199, 290. — Homologue, 378.
CALCIUM. Volatilité, 1, 168. — Chloroplatinite, 211. — Platonitrite, 244. — Prépar. Propr. 2, 157.
CAMPÊCHE. Rech. dans le vin, 1, 522.
CAMPHORIQUE (Acide). Constit. 2, 111.
CAMPHRE. Action de PCl^5, 1, 301. — Pouv. rotat. de ses sol. 2, 72. — Chloruration totale, 121.
— de PATCHOULI, 2, 414. — Action de HCl, 415.
CAOUTCHOUC. Utilis. du caoutchouc vulcanisé, 2, 325.
CARBAMIDE. Action de l'α dinitrochlorobenzine, 2, 185.
CARBAMIQUE (Acide). Prés. dans le sang, 1, 85. — Rech. dans l'économie, 86.
CARBODIPHÉNYLIMIDE. Action sur la diphénylsulfurée, 1, 182. — sur la dicrésylfurée, 182. — sur la diphénylurée, 183.
CARBONATES. Action du phosphate disodique sur les carbonates insolubles, 1, 499. — Nouv. mode de fabric. des carbonates alcalins, 2, 418.
— d'AMMONIUM. Dissociation, 2, 466.
— de CALCIUM. Dissol. du marbre dans les acides, 1, 451.
— de SODIUM. Température des fours et composition des gaz dégagés, dans le procédé Leblanc, 1, 332. — Prod. par NaCl et carbonates terreux, 566. — Fabric. de la soude à l'ammoniaque appliquée au traitement des eaux du gaz, 2, 37.
CARBONIQUE (Acide). Dosage dans les eaux, 1, 134. — Teneur dans les gaz de la grotte de Royat, 2, 76. — Absorption par le sang, 151. — Action sur les sels à acide plus énergique : acétates, 256 ; chromates, borax, phosphates, tartrates, 257.
CARBOTRIPHÉNYLTRIAMINE. Constit. Prop. et relations, 2, 365.
CATALYTIQUES (Actions). Sur l'action dite catalytique du noir du platine, 1, 54, 2, 155. — Réaction du sulfure de platine oxydé, 362.
CATÉCHINE. Compos. 2, 146.
CELLULOSE et modific. Séparation, 2, 175.
CÉPHALINE et son dédoublem., 1, 323.
CERIUM. Atomicité, 1, 206. — Chloroplatinate, 209. — Chloroplatinite, 213. — Platonitrite, 246.
CÉROTIQUE (Acide). Sa nature, 1, 372.
CÉRUSE jaunissant par les huiles, 2, 5.
CERVEAU. Mat. phosphorée, 1, 323.
CÉSIUM. Chloroplatinite, 1, 210. — Platonitrite, 283. — Silicotungstate, 560. — Solubilité de ses sels, 561. — Extract. de la lépidolithe, 2, 417.
CÉTYLIQUE (Alcool) dans la cire de Carnaüba, 2, 180.
CHARBON. Intervention dans la chloruration directe des mat. organ. 1, 115.
CHAUX. Dosage, 1, 479.
CHEVEUX. Pigment noir, 2, 322.
CHITINE. Action de HCl, 1, 413.
CHLORACÉTIQUE (Acide). Action des bases : form. d'acide glycolique ou diglycolique, 1, 177. — Action du sulfhydrate calcique, 180 ; — de l'eau, 2, 77.
CHLORACRYLIQUE (Acide). Form. par acide dichloropropionique, 2, 265, 375. — par chloralide, 377. — Ether, 377.
CHLORAL. Action de CyK, 1, 218, 370.

— Cyanocyanate, 378. — Combin. avec chlorure d'acétyle, 380. — Action du benzonitrile, 510; — de la cyanamide, 2, 363. — Chal. de dissolution, 546. — Chal. spécif. 549; — de vaporisation, 550. — Chal. dégagée avec l'eau, 551.
— *Voy*. HYDRATE.
CHLORAL-AMMONIAQUE. Prépar. constit. 259. Action du chlorure d'acétyle, 261.
— INSOLUBLE. Action des alcalis, 2, 548.
— CROTONIQUE. C'est le chloral butylique, 1, 411.
CHLORALIDE. Réduction, 2, 375.
CHORANILINE. Dér. acétylés *ortho* et *méta*, 1, 30. — Chloruration de la modific. *méta*, 372.
CHLORANTHRACÈNE. Form. Propr. 1, 465.
CHLORATES ALCALINS. Solubilité, 1, 561.
— de POTASSIUM. Action de HCl, 1, 297.
CHLORE. Emploi comme désinfectant, 1, 262. — Fabric. par le procédé *Deacon*, 331. — Infl. des autres halogènes sur son dosage volumétr. 2, 68. — Dosage dans les mat. organ., 137, 479. — Chal. de form. de ses composés, 439.
— *Voy*. SUBSTITUTIONS.
CHLORHYDRINE GLYCÉRIQUE. Prépar. 1, 256. — Propr. 257. — Action de CyK., etc.; acide carboxylique qui en dérive. 257. — Emploi dans le tannage, 2, 570.
— du GLYCOL. Action des oxydes, 2, 350.
— SULFURIQUE. SO^3HCl. Action sur les alcools et les phénols, 1, 59.
CHORHYDRIQUE (Acide). Action sur les sulfates secs, 2, 73.
CHLOROBROMURE DE CARBONE. Prépar., 2, 370.
— d'ÉTHYLÈNE. Form. 1, 115. — Action de $SbCl^5$, 115
CHLOROCHROMIQUE (Anhydride). Action sur les mat. organ., 1, 249; 2, 275.
CHLOROCROTONIQUE (Acide). Prépar. de ses éthers éthylique, méthylique propylique et allylique, 2, 370.
CHLORODÉHYDRACÉTIQUE (Acide), 1, 300.
CHLORODINITROBENZINE Voy. DINITROCHLOROBENZINE.
CHLORODRACYLIQUE (Acide). Voy. PARACHLOROBENZOÏQUE.
CHLOROFORME. Action de $SbCl^5$, 1, 115. — Action sur les phénolates alcalins, 121, 420, 422, 425, 427. — sur l'acide salicylique, 420; — sur l'acide paroxybenzoïque, 422; — sur le phénol, 427. — Action du zinc, 446. — de CrO^2Cl^2, 2, 276. — sur le mercaptide de sodium, 238.
CHLORONAPHTALINES α et β, 2, 509.
CHLORONITROTOLUÈNES *méta* et *para*, 2, 33.
CHLOROPAROXYBENZOÏQUE (Acide). Formation, 1, 117.
CHLOROPHÉNYLÈNE-DIAMINE. Prépar. Propr. 1, 128.
CHLOROPHTALIQUE (Acide). Form., 1, 409.
CHLOROPHYLLE. Mat. color. qui l'accompagne, 1, 442.
CHLORONAPHTALINE. Modific. β, 1, 37.
CHLORONAPHTYLAMINE. Form., 1, 405. — Sels, 406. — Modific. isom., 410.
CHLORONAPHTYLSULFINIQUE (Acide), 2, 135.
CHLORONITRANILINE. Isomères, 1, 30; 2, 282.
CHLORONITROBENZINE. Isomères. 1, 126.
CHLORONITRODIPHÉNYLAMINE. Form. Propr., 1, 128.
CHLORONITRODIPHÉNYLNITROSAMINE, 1, 128.
CHLORONITROPHÉNOL. Form. Propr., 1, 127. — Sels de K, Na, Ba, Ca, Pb, Ag, 127.
CHLOROPLATINATES. Rech. de M. *Nilson*, 1, 208. — Sels de Fe, Cr, 208; — de In, Sn, Ce, Zn. Gl. Y, 209. — Solubilité des sels alcalins, 561. — Extract. du platine des chloroplatinates, 2, 359.
CHLOROPLATINITES. Rech. de M. *Nilson*, Caract. génér. 1, 210. — Compos. 214. — Chloroplatinites des métaux monatomiques (K, Cs, Rb, Am, Tl, Na), 210, (Li, Ag), 211; — des mét. diatomiques (Ca, Sr, Ba, Pb, Gl, Mg, Mn, Fe), 211, (Co, Ni, Zn, Cu, Cd, Mg), 212; — des métaux $(R^2)^{VI}$, (Al, Fe, In, Y, Er, La, Di), 213; — des mét. tétratom. (Zr, Th), 213.
— d'HYDROGÈNE, 1, 214.
CHLOROPROPIONAMIDE α. Prépar. Propr., 2, 10.
CHLOROPROPIONATE d'ÉTHYLE β. Action de CyK, 1, 553.
CHLOROPROPIONIQUE (Aldéhyde β). C'est l'acroléine chlorhydrique, 2, 250.
CHLOROPROPIONITRILE α. Prépar. Propr. 2, 10. — Chloruration, 11.
CHLOROTERPÈNE. Form. par camphre. Action de l'iodure d'éthyle, 1, 304.

CHLOROTRICARBALLYLIQUE (Acide). Éther méthylique, 2, 173.
CHLOROXYCARBONATE d'ÉTHYLE. Action sur le cyanate de pot. en sol alcoolique. 2, 560.
CHLOROXYLÈNE. Prépar., 2, 343.
CHLOROXYLÈNE-SULFUREUX (Acide). Prépar. de ses sels et sépar. des isomères, 2, 343. — Compos. et propr. du sel *iso* de potassium, 343. — Sels isomères, 344. — Action de KHO, 345.
CHORURE D'ACÉTYLE. Action du zinc-méthyle, 1, 263. — Combin. avec chloral, 380.
— d'ACIDES. Action des composés zinco-organ. 1, 263. — Chal. dégagée par leur formation, 2, 443, 452.
— ALCALINS. Solubilité, 1, 561.
— d'ALUMINIUM. Action sur les chlorures organ., 1, 482, 530; 2, 50. — en présence d'hydrocarbures, 147, 529.
— d'AMMONIUM. Action du magnésium, 1, 112.
— d'AMYLE. Action de l'aluminium, 1, 482; — de Al^2Cl^6, 530.
— d'ANTHRACÈNE (di). Prépar. Propr., 1, 465.
— d'ANTIMOINE ($SbCl^5$). Action sur les mat. organ., 1, 115. — Combin. avec les alcools et les éthers, 177.
— d'ARSENIC. Action sur le mercure-phényle, 2, 124.
— d'ARSÉPHÉNYLE. Prépar. Propr., 2, 124. — Tétrachlorure, 125. — — Chlorure d'arsédiphényle, 125.
— de BENZOYLE. Action sur la cyanamide, 2, 113; — sur la sodium-cyanamide, 113. — Form par benzine et $COCl^2$, 482.
— de BENZYLE. Action des azotites. 2. 209; — de l'azotate d'argent, 209.
— — DIBROMÉ. Action sur le phénol, 2 207.
— de BUTYRYLE. Action du zinc-méthyle, 1, 264.
— de CARBONE (tétra). Action de Al^2Cl^6 en prés. de la benzine, 2, 50. — Caractérisation, 118.
— de CERIUM. Combin. avec $HgCy^2$. 1, 365.
— CRÉSYSULFUREUX. Réduction. 2. 196, 197. — Action sur le sulfhydrate de phényle, 200.
— DÉHYDRACÉTIQUE, 1. 299.
— DICHLORACRYLIQUE. 2. 376.
— de DIDYME. Combin. avec $HgCy^2$, 1, 365.
CHLORURE DIMÉTHYLAMIDOBENZOÏQUE, 1, 19.
— d'ÉOSINE, 1, 77.
— d'ERBIUM. Combin. avec $HgCy^2$, 1, 365.
— ÉTHYLSULFURIQUE. Form. 1, 508. — Action de l'aniline. 2, 373; — sur l'acétanilide, 374.
— de FLUORESCÉINE, 1, 69.
— d'IODE. Action de l'eau sur ICl et sur ICl^3, 2. 254, 256, 358. — Combin. de ICl avec HCl, 255. — Prépar. de ICl^3, 357; propr., 358.
— de LANTHANE. Combin. avec $HgCy^2$, 1, 365.
— de LITHIUM. Absorption par la terre arable, 2, 109.
— de MARGARYLE, 2, 22.
— de MÉLISSYLE, 2, 178.
— MELLIQUE $C^{12}H^6Cl^6$. Action du zinc-méthyle, 2, 390.
— de MÉTHYLE. Action sur la benzine en présence de Al^2Cl^6, 2, 147; — sur l'aniline, 279.
— de NAPHALINE (Di-). Const. 2, 505. — dichlorés α et β, 507.
— de NAPHTALINE (tétra-). Dédoublement, 1, 312. — Const. 2, 505. — tétrachlorure monochloré α, 505. — β, 506; — dichlorés α et β, 506.
— d'OR. Prépar. de $AuCl^3$ anhydre, 1, 50. — Chaleur de form. 50. — Chlorure Au^2Cl^4, 50; — AuCl, 51.
— PHÉNYLSULFUREUX. Réduction, 2, 196, 197. — Action sur le sulfhydrate de phényle, 200.
— de PHOSPHORE PCl^5 (dens. vap.), 2, 69. — Chal. de form., 443.
— de PHTALYLE. Action de IH, 2. 298.
— de PYROTARTRYLE normal, 1, 26.
— de SODIUM. Combin. avec l'eau, 2, 164.
— de SULFURYLE. Action sur les alcools. 1, 507. — sur l'acétamilide, 2, 373.
— de TITANE obt. par dissol. du titane dans HCl, 2, 251. — Sesquichlorure, 251.
— de VANADINUM. — Chlorure hypovanadiq., 1, 294.
— d'YTTRIUM. Combin. avec $HgCy^2$, 1, 365.
CHOLESTÉRINE. Dérivés, 1, 262. — Oxydation, 263, 456. — Formule, 456.
CHOLESTÉRIQUE ET OXYCHOLESTÉRIQUE (Acides), 1, 456.
CHOLINE. Oxyd. Form. par muscarine, 1, 222.
CHOTTS ALGÉRIENS. Compos. 2, 254.

CHROMATE DE PLOMB. Emploi comme couleur-vapeur, 2, 92.
— de POTASSIUM neutre. Action de CO^2, 2, 257.
CHROME. Comp. de l'acide perchromique, 1, 111. — Action de Mg sur les chromates, 111. — Dosage volum., 200. — Chloroplatinate, 208. Chloroplatinite, 213. — Diplatonitrite, 246. — Rech. dans les minerais de fer, 351. — Essai des minerais, 474, 475. — Sulfates $(SO^4)^3Cr^2$ et $Cr^2(SO^4K)^6$, 482. — Attaque du fer chromé, 2, 137.
CHROMITES. Prépar. 1, 435; — de Ca, Ba, 436; — de Mg, Zn, Fe, Cu, 437.
CHRYSOÏDINE (Diamidoazobenzide). Rech. de M. *Hofmann*, 2, 327. — de M. O. *Witt*, 330. — Carract. de la chrysoïdine commerciale, 327. — Compos. et constit., 328. — Prépar. 328. 330. — Réduction, 329, 331. — Combin. 330. — Dédoublem. 331. — Action des amines; — de l'acide azoteux, 331. — Dér. méthylés et autres, 331.
CHRYSOÏDINE-SULFUREUX (Acide). Prépar. Propr. sels, 2, 332.
CINCHONIDINE. Combin. avec phénol, 1, 469.
CINCHONINE. Prod. d'oxyd. 1, 470. — Constit., 471.
CINNAMIQUE (Acide). Action de HBr et de HI, 2, 86. — Form. 304.
CIRE DE CARNAÜBA. Extr. de l'alcool mélissique, 2, 177. — Prés. de l'alcool cétylique, 180.
CITRABROMOPYROTARTRIQUE (Acide). Form., 2, 84.
— (Anhydride). Form. 2, 100. — Propr. 101.
CITRACONIQUE (Anhydride). Transf. en anhydride xéronique, 2, 82. — Action de HBr, 84; — de la poudre de zinc, 471.
CITRIQUE (Acide). Dér. éthérés, 2, 173. — Citrate triméthylique, 2, 173; action de PCl^5, 173. — Acide éthylcitrique, 173.
CITROTUNGSTATE DE SODIUM, 1, 569.
COBALT. Dépôt sur métaux, 1, 185. — Fusion, 186. — Chloroplatinite, 212. — Platonitrite, 244. — Prés. et rech. dans les minerais de fer, 351. Prépar. des combin. ammonio-cobaltiques, 2, 165; sels nouveaux, 166. — Rech. thermochim. 360. — Sépar. de l'arsenic, 480.
COCHENILLE. Rech. dans le vin, 1, 521. — Impression sur laine, 2, 121.
COLEINE. Extr. 2, 415. Propr. 416. —
COLORANTES (Mat.). Cachou de Laval, 1, 43. — Eosine, 45. — Aurentia, 189. — Bronze d'aniline, 426. — Nouv. mat. dér. du phénol, 426. — Erythrophylle, 442. — Mat. color. cristall. obt. par oxyd. des tannins et de l'acide gallique, 529. Nouv. mat. dér. de l'anthracène, 2, 62. — Mat. des marcs de raisins, 141; — du vin de Roussillon, 147. — Chrysoïdine, 327, 330. — Pigment des cheveux et des plumes, 322. — Mat. du *Coleus verschaffeltii*, 415.
— *Voy.* BLEU, NOIR, TEINTURE, VIN, etc.
COMBUSTION. Point de combustion, 2, 72. — Infl. de la pression, 156.
CONICINE. Propr., 1, 337.
CONIFERYLIQUES (Combin.). Constit., 1, 423.
CONSERVATION des légumes, 2, 325.
CORALLINE. Principes constit. 2, 573.
COTO. Alcaloïdes de l'écorce, 2, 317. Paracotoïne, 318.
COTON. Dégraissage, 1, 427. — Réactif, 427.
COTON-POUDRE. Compos. 2, 28.
COUMARIQUE (Acide). *Voy.* PARACOUMARIQUE.
CRÉOSOL. Extr. du goudron de hêtre et sépar. du phlorol, 2, 302.
CRÉSYLBUTYLÈNE. Synth. Propr., 2, 187.
CRÉSYLHYDRAZINE (Para). Prépar. Propr., 1, 229.
CRÉSYLOL. Chloruration, 2, 120.
CRÉSYLOXAMÉTHANE (Para). Prépar. 2, 287. — Action de KHO, 288; — de PCl^5 : dér. chloré, 288.
CRÉSYLOXAMIQUE (Acide). Prépar. Propr., 2, 288.
CRÉSYLPHÉNYLACÉTONE (Para). Dér. chlorés, 2, 205. — Action de H naissant, 205; oxyd. de la pinacoline produite, 206.
CRÉSYLSULFINIQUE (Acide). Prépar. 2, 196.
CRISTAL plastique de Dinas, 1, 475.
CROTONIQUE (Acide). Action de HBr, 2, 85.
CROTYLIQUES (Ethers iso-). Leur transformation. 2, 105. 109, 560.
CUIVRE. Infl. de l'étain et du phosphore sur ses propr. 1. 41. — Action des sol. salines, 94, 112. — Action de Mg sur ses sels, 112 — Action de l'eau, 112. — Occlusion de H, 135. — Prés. dans le sang, 196. — Chloroplatinite, 212. — Platonitrite, 245. — Aciéra-

tion pour gravure, 329. — Prés. dans les minerais de fer, 351. — Réaction avec cyanure rouge, 472. — Dosage par xanthate de pot. 473. — Extract. par chlorure ferreux, 576. — Emploi de SO^2 pour son extract. 2, 40.
CUMINIQUE (Aldéhyde). Dérivés. Action de H, 2, 305.
CUMINOÏNE, 2, 306.
CUMOPHÉNOL. Prépar. Propr. 2, 315. Action de l'iodure de méthyle, 315; — du chlorure d'acétyle, 515.
CUTOSE. Sépar. des tissus végét, 2, 175.
CYANAMIDE. Action de la chaleur, 2, 112; — du chlorure de benzoyle, 113; — de l'acide β amidopropionique, 266. — Constit. Action du chloral, 363. — Transform. en diéthylcyanamide, 364.
CYANANILIDE. Action de H^2S, 1, 183.
CYANATE DE POTASSIUM. Action de l'éther chlorocarbonique, 2, 560.
CYANHYDRATE TRICHLORALIQUE, 1, 218.
CYANHYDRIQUE (Acide). Extr. des solutions par distillation, 2, 110.
CYANIQUE (Acide). Constit. 1, 19.
CYANIQUES (composés). Constit. 2, 77. — Chal. de formation, 441.
CYANOCYANATE de CHLORAL. Propr. Réactions, 1, 378.
CYANURE de BENZOYLE. Action de HCl, 2, 366, 367.
— de BENZYLE. Action de H^2S, 2, 290; — de H naissant, 291.
— de MÉLISSYLE, 2, 179.
— de MERCURE. Combin. avec les chlorures de cérium, etc. 1, 365.
CYMÈNE. Action du brome en présence de Al^2Br^6, 2, 346.
CYMYLURÉE (Di). Form Propr. 2, 305.
CYPRESSUS PYRAMIDALIS. Principes, 1, 184.

D

DATURINE. Extract. et rech. 2, 416.
DAVYUM. Nouv. métal de la mine de platine, 2, 566. Dens. Combin. P. at. Spectre, 567.
DÉGRAISSAGE des déchets de laine, etc. 1, 427.
DÉHYDRACÉTIQUE (Acide). Dérivés, 1, 299. Chlorure, 299. Ether, 300. Anilide, 300. Dér. chloré et bromé, 300. Action de H naissant, 300.
DÉHYDRODIACÉTONAMINE, 2, 15. Hydrogénation, 16.
DÉHYDROMUCIQUE (Acide). Prépar. 2, 80. Sels de Ba, Ca, Ag, Ether, 80. Hydrogénation, 80.
DÉHYDROTRIACÉTONAMINE. Prépar. 2, 14. Propr., 15. Oxalate, 15. Hydrogénation, 18.
DENSITÉS DE VAPEUR. Cause d'erreur dans leur détermin. 2, 68. — D. vap. de PCl^5, 69. — Détermin. pour les corps peu volatils, 462. — Modific. du procédé Hofmann, 464.
DIACÉTIQUE (Acide). *Voy.* ACÉTYLACÉTIQUE.
DIACÉTONALCAMINE. Prépar. Constit. 2, 16. — Propr. 17. — Chlorhydrate, oxalate, 17. Carbonate, 18.
DIACÉTONAMINE. Hydrogénation, 2, 16.
DIACÉTYLAMIDOPHÉNOL, 2, 196.
DIACÉTYTCHRYSOÏDINE, 2, 331.
DIALDANE. Prépar. par dialdol, 2, 169. Propr. 169. — Constit. 171.
DIALDANIQUE (Acide). Form. Propr. Sels, 2, 170. Constit., 171.
DIALLYLCARBINOL. Synth. Propr. 1, 448.
DIALLYLMÉTHYLCARBINOL. Synth. Propr. 1, 449.
DIALLYLOXALIQUE (Acide). Prépar. 1, 446. Propr. 447. Sels, 447. — Action de PCl^5 sur son éther, 447.
DIALURATES. Compos. 1, 505.
DIAMIDOAZOBENZIDE. *Voy.* CHRYSOÏDINE.
DIAMIDOBENZINE. *Voy.* PHÉNYLÈNEDIAMINE.
DIAMIDOBENZOPHÉNONE TÉTRAMÉTHYLÉE, 1, 19.
DIAMIDOCRÉSYLSULFUREUX (Acide). Prépar. Propr. 2, 284. Chlorhydrate, 284. Sulfate, 284. Dér. diazoïque et dér. bromé, 285.
DIAMIDODIPHÉNIQUE (Acide) et sels. Action de la chaux sodée, 2, 308.
DIAMIDODIPHÉNYLE, 2, 308.
DIAMIDOPHÉNOL (Ortho-para). Prépar. 2, 401. Dér. benzoylés, 401.
DIAMIDOXYLÈNE. Prépar. Propr. 1, 467.
DIAZOBENZINE. Hydrogénation, 1, 225.
DIAZOBENZOÏQUE (Acide). Action sur acide oxybenzoïque, 1, 34. — Constit. des dér. diazobenzoïques, 2, 202. — Azotate orthodiazo-benzoïque; sous-azotate, 202. Sulfate *méta*, 202. Acide hydrodiazo-benzoïque, 203. — Imide, 204.
DIAZOBENZOLIMIDE, 1, 226.
DIAZOÏQUES (Combin.). Phénoldiazobenzine et comp. analogues, 1, 33. — Dér. diazoïques iodés et bromés de la benzine, 2, 30. Form. des dér. azoïques, 84. — Dér. du diphényle, 403.

DIAZOPHÉNOL. Prépar. Transform. en hydroquinone, 1, 416.
DIAZOTOLUIDE. Action de la toluylènediamine. 2, 329.
DIBENZAMIDE. Prépar. Propr. 1. 283. — Dér. éthylénique et méthylénique, 509.
DIBENZOYLAMIDOPHÉNOL, 2, 196.
DIBENZOYLE-DIAMIDOPHÉNOL α. Prépar. Propr. 2, 401. Dér. nitré, 402.
DIBENZYLCHRYSOÏDINE, 2, 331.
DIBROMACÉTONE. Form. Propr. 1, 372.
DIBROMACÉTYLHYDROCÉRULIGNONE, 1, 306.
DIBROMAMIDOPHÉNYLSULFUREUX (Acide) Form. 2, 397.
DIBROMANTHRACÈNE (Iso). Form. Propr. 1, 368.
DIBROMOBENZIDINE (Méta), 2, 30.
DIBROMODINITROFLUORESCÉINE, 1, 78.
DIBROMODINITROXYSULFOBENZIDE, 1, 32.
DIBROMOFLUORESCÉINE. Prépar. Propr. 1, 73.
DIBROMONAPHTALINE. Modific. β et γ, 2, 514. — Form. par acide naphthionique, 516.
DIBROMONAPHTYLSULFUREUX (Acide). Form., dérivés, 2, 517.
DIBROMOPHÉNYLSULFUREUX (Acides). Acide obt. par acide bromophénylsulfureux, 2, 181; — par acide parabromophénylsulfureux, 182. Sels de K, Am, Ba, Ca, Pb, Ag. Chlorure. Amide. Dér. nitré et sels, 182. — Acide produit par l'acide orthobromé, 183. Sels, chlorure et amide, 183.
DIBROMOPYROTARTRIQUE (Acide) normal, 1, 348.
DIBROMOPYRUVIQUE (Acide). Transf. en acide tartronique, 1, 433, 440.
DIBROMORÉSORCINE. Form. 1, 77; — sa phtaléine, 97.
DIBROMOSUCCINIQUE (Acide). Form. par acide pyrotartrique normal, 1, 348.
DIBROMOXANTHOPURPURINE, 1, 463.
DIBROMOXANTHRAQUINONE. Form. par phtaléine du phénol, 1, 458.
DIBUTOL (Iso). Form. Propr. 1, 371.
DIBUTYLÈNE (Iso). Prépar. caractères, 1, 371. Oxydation, 371. Constit. 371.
DICHLORACÉTATE d'ANILINE. Réaction, 1, 555.
DICHLORACÉTYLHYDROCÉRULIGNONE, 1, 305.
DICHLORACRYLIQUE (Acide). Prépar. 2, 376. Ether. Sels. Chlorure, 376.
DICHLORALDÉHYDE. Action de CyH. 1, 433.
DICHLORANILINE. Chloruration, 2, 110.
DICHLORHYDROCÉRULIGNONE, 1, 306.
DICHLORODINITRONAPHTALINE, 1. 405, 2, 510.
DICHLOROLACTIQUE (Acide) par dichloraldéhyde et CyH, 1, 433.
DICHLORONAPHTALINE. Form. par dédoublement du tétrachlorure, 1, 312. — Modific. γ, 405, 406. — Oxydat. des modific. β et γ, 409.— Dér, nitrés, 405;—de la modific. α, 2, 509. Modific. isomériques, 510. — Dér. de la modific. β, 513.
DICHLORNAPHTYLAMINE et sels, 2, 510.
DICHLORONITROBENZINE, 1, 31.
DICHLORONITRONAPHTALINE γ, 1, 405. Réduction, 405. Modific. β, 509. Réduction, 510.
DICHLOROPAROXYBENZOÏQUE (Acide). 1, 116.
DICHLOROPROPIONIQUE (Acide). Prépar. par dichloropropionitrile, 2, 264. — Sels de K, Am, Ag, Ca, Zn, 265. — Ethers méthylique, isobutylique, allylique, 265. — Action de H naissant, 265. —Transf. en acide chloracrylique, 265, 375; — en acide pyruvique, 375.
DICHLOROPROPIONITRILE. Modific. liquide, 2, 11. — Acide dichloropropionique dér. de la modific. α, 264. — Modific. solide. 374.
DICHLOROTRINITRONAPHTALINE α, 2, 509.
DICHLOROXYLÈNE. Transform. en aldéhyde phtalique, 1, 499.
DICRÉSYLSULFO-URÉE. Action de la carbodiphénylimide, 1, 182.
DICYANODIAMIDE. Action de la chaleur, 2. 112.—Dér. dibenzoylé, 115.
DICYMYLURÉE, 2, 305.
DIÉTHYLAMIDOBENZOÏQUE (Acide), 2, 402. — Action de la diéthylaniline sur son chlorure, 403.
DIÉTHYLANILINE. Action de $COCl^2$, 2, 402.
DIDYME. Atomicité, 1, 206. — Chloroplatinite, 213. Diplatonitrite, 246.
DIÉTHYLBENZAMIDE, 1, 133.
DIÉTHYLCYANAMIDE. Prépar. Dédoublem., 2, 364.
DIÉTHYLÉOSINE, 1, 76.
DIÉTHYLFLUORESCÉINE, 1, 69.
DIÉTHYLGLYCOCOLLATE D'ÉTHYLE, 1, 376.
DIÉTHYLORTHOPHÉNOLTRICARBONIQUE (Acide), 2, 131.
DIÉTHLSÉLÉNIUM. *Voy.* SÉLÉNIUM-DIÉTHYE.
DIÉTHYLXANTHOPURPURINE, 1, 463.
DIFFUSION. Changem. de la réaction d'un mélange salin par diffusion, 1, 81.

DIGITALE. Extract. et propr. du ferment qu'elle renferme, 1, 251.
DIGLYCOLIQUE (Acide). Prépar. par acide chloracétique. 1, 177. Sels de Li, Ba, Sr, Pb, 178.
DIHYDROPLUMIÉRIQUE (Acide). 1. 233.
DIIODODINITROXYSULFOBENZIDE, 1, 32.
DIISOPROPYLBENZINE. Synthèse, 2, 529.
DIMÉTHYLACÉTAL dans l'esprit de bois brut, 2, 261.
DIMÉTHYLAMIDODIBENZOYLE - BENZINE, 2, 287.
DIMÉTHYLANILINE. Action de $COCl^2$, 1, 19 ; 2. 286. — Prés. de la monométhylaniline, 2, 4, 480. — Action de l'anhydrade phtalique, 189. — du chlorure de benzoyle, 287. — Action de la chaleur rouge, 395.
DIMÉTHYLBENZAMIDE, 1, 133.
DIMÉTHYLCHRYSOÏDINE, 2, 331.
DIMÉTHYLÉTHYLCARBINOL. Form. 1, 261, 452.
DIMÉTHYLISOBUTYLCARBINOL, 1, 265.
DIMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE (Acide). Prépar. 1, 301. Dér. nitré, 301 ; dér. amidé, 303. Ether, 303.
DIMÉTHYLPYROCATÉCHINE. Dér. nitrés, 1, 302.
DIMÉTHYLTARTRIQUE (Acide). Form. Propr Sels, 2, 82.
DIMÉTHYLXANTHOPURPURINE, 1, 463,
DINAPHTYLACÉTONE. Modific. α β, 2, 216.
DINAPHTYLE. Prépar. 1. 305.
DINITRAMIDOCRÉSYLOL, 1, 298.
DINITRANILINE. Form. 1, 273. — Modific. fusible à 180°, 2, 186. Dér. parabromé β. 1, 281.
DINITRAZOXYDIPHÉNYLE (Para), 2. 403. — Combin. *iso*, 404.
DINITROBENZINE. Modific. fusible à 117°.— Action de NaHO, 2, 282; action de AzH^3, 283.
DINITROBROMANILIDOBENZINE et dér. nitré, 1, 282.
DINITROBROMANILINE (Para β), 1, 281.
DINITROBUTANE. Prépar. Propr. 1, 23. — Réduction, 24.
DINITROCHLOROBENZINE. Modific. isom. 1, 125. — Action de la soude, 127 ; — de l'aniline, 128. — Réd. 128. — Action du sulfhydrate d'aniline, 272 ; — de AzH^3 alcoolique : dinitraniline, 273 ; — de la paratoluidine, 273 ; — de la benzidine, 276 ; de la métanitraniline, 513 ; — de l'oxamide, 513.— Action sur l'acétamide et sur la carbamide, 2, 185. —Action de l'ammoniaque, 282.
DINITROCRÉSYLSULFUREUX (Acide). Prépar. des acides isomériques, 2, 283. Acide *para*, 283. Sels de Ba, K, Ca, Pb, Cu, 284. — Chlorure et amide, 284.
DINITRODIAZO-AMIDOCRÉSYLOL. 1, 298.
DINITRODIBROMOBENZINE. Modific. β et dér. 1, 281.
DINITRODIPHÉNIQUE (Acide) et sels, 2, 308.
DINITRODIPHÉNYLAMINE α, 1, 273.
DINITRODIPHÉNYLE. Action de l'amalgame, 2, 403.
DINITROFLUORESCÉINE. Prépar. Propr. 1, 71. Dér. acétylé ; hydrate, 71.
DINITRONAPHTALINE. Dér. des modific. α et β, 1, 405.
DINITROPHÉNANTHRAQUINONE, 2, 308. — Oxydation, 308.
DINITROPHÉNYLBENZIDINE. 1, 277.
DINITROPHÉNYLNITRANILINE α, 1. 513.
DINITROPHÉNYLPARATOLUIDINE, 1.273.
DINITRORCINE. Prépar. Propr. 2, 395.
DINITROSORCINE. Prépar. Propr. 2, 394.
DINITROXANTHOPURPURINE, 1, 463.
DIOCTYLPHOSPHINE. 1, 271.
DIPHÉNYLAMINE. Chloruration complète, 2, 119. — Bromuration, 122. — Action de l'azotite de potassium, 191.
DIPHÉNYLARSINIQUE (Acide). Form. Propr. Sel de Ag, 2, 125.
DIPHÉNYLCRÉSYLURÉE, 1, 18.
DIPHÉNYLDIÉTHYLURÉE isom. Prépar. Propr. 1, 18.
DIPHÉNYLDIHYDRAZINE. Chlorhydrate, 1, 230.
DIPHÉNYLE. Prépar. 1, 305. — Modes de form., 2, 36, 286. — Chloruration complète, 119. — Dér. azoïques, 403.
DIPHÉNYLÈNACÉTONE. Form. 2, 36.
DIPHÉNYLÈNE-GLYCOLIQUE (Acide). Prépar. Propr. 2, 300. Sel de Ca, 300.
DIPHÉNYLHYDRAZINE. Prépar. 2, 191. Propr. 192. Constit. 192. Azotite, sulfate, 192. — Action de AzO^2K, 193.
DIPHÉNYLHYDRAZINE-SULFITE DE POTASSIUM, 1, 230.
DIPHÉNYLMÉTHANE. Chloruration, 2, 118.
DIPHÉNYLSULFOCARBAZIDE, 1, 227.
DIPHÉNYLSULFO-URÉE. *Voy.* SULFOCARBANILIDE.
DIPHÉNYLTRICHLORÉTHANE. Chloruration complète, 2, 118.
DIPHÉNYLURÉE. Action de AzH^3, 1, 19. — Distillation, 20. — Action de l'iode, 182 ; — de la carbodiphénylimide, 183 ; — de PCl^5, 184.
DISSOCIATION de l'hydrate de chloral, 1, 21 ; — des cristaux d'alun à 100°, 2, 351. — Infl. de la présence d'un

des composants gazeux sur la dissociation des corps solides, 466. — Dissoc. du carbonate ammonique, 466.
DISUCCINIQUE. *Voy*. SUCCINO-SUCCINIQUE.
DISSUCCINO-PHÉNYLÈNE-DIAMINE. Prépar. Propr., 2, 133.
DISULFOCYANOBENZINE. Prépar. Propr. 2, 281.
DISULFODICARBOTHIONATE d'éthyle, 2, 77.
DISULFOXYDES de PHÉNYLE et de CRÉSYLE. Form. 2. 201.
DITHYMYLÉTHANE et DITHYMYLÉTHÈNE. Prépar. Propr., 2, 404.
DITHYMYLE-QUINONÉTHANE, 2, 405.
DITHYMYLE-TRICHLORÉTHANE. Propr. Oxydation, 2, 404.
DIXYLYLGUANIDINE, 1, 467.
DIXYLYLSULFO-URÉE, 1, 466.
DORURE du verre, 1, 429. — Emploi du ferrocyanure de pot. dans la dorure galvanique, 2, 569.
DULCITE. Action de l'acide oxalique, 1, 548.

E

EAU. Electrolyse en prés. d'électrodes oxydables, 1, 107. — Expér. de synthèse, 2, 352.
EAUX. Dosage de CO^2, 1, 134. — Form. des eaux sulfureuses natur., 2, 165. — Epuration des eaux d'égouts, 231. — Emploi du tannin dans leur analyse, 568.
EBULLITION des solutions salines, 2, 457.
ELAEOMAGARIQUE (Acide). Action de la lumière et de la chaleur, 2, 23.
ELECTRICITÉ. Phén. chimiques produits par l'électricité de faible tension, 2, 482.
ELECTROLYSE de l'eau, 1, 107; — du sulfate de cuivre, 555; — de l'acide pyrotartique, 545; 2, 51.— Electrolyse avec dégagem. d'hydrogène aux 2 pôles, 469.
ELEMI. Principes, 1, 514.
EMAIL pour la fonte, 2, 323.
EMODINE. Extr. du *Rhamnus frangula*. Compos. Constit. 2, 316.
EOSINE (Tétrabromofluorescéine). Applic. en teinture, 1, 45, — Eosine à l'alcool ou primerose, 46. — Prépar. Propr., 73. Sels, 73. Sel de K et réactions, 74. Sels de Am, Ba, 74; — de Ca Cd, Ag, Pb, 75. Dér. éthylé, 75, —diéthylé, 76, — méthylé, acétylé, 76.—Action de PCl^5, 77; —des alcalis, 77. — Dédoublement, 77. — Réduction, 78. Action de SO^4H^2, 78.
EPICHLORHYDRINE. Action du sodium. 2, 377.
ERBIUM. Atomicité, 1, 206. Chloroplatinates, 209. Chloroplatinite, 210.— Diplatonitrite, 216.
ERYTHROPHYLLE, 1, 442.
ESPRIT DE BOIS. Produits de l'esprit bois brut, 2, 261. Diméthylacétal, 261; xylène, 262. — Dosage de l'alcool méthylique, 263.
ESSENCE DE CAMOMILLE ROMAINE. Ses acides, 2, 20, 21.
— d'HERACLEUM. Combin. octyliques et autres principes, 1, 269.
— DE MOUTARDE. *Voy*. ISOSULFOCYANATES.
— DE TÉRÉBENTHINE. Pouv. rotat., 2, 71. — Chloruration complète, 119.
ETAIN. Action de PCl^5, 1, 146. — Chloroplatinate, 209. — Dosage volum., 438. — Action des sol. salines, 94. - Rech. thermochimiques, 2, 361.
ETHÉNYLAMIDOPHÉNOL, 2, 294.
ETHÉNYLTRICARBONIQUE (Acide). Prépar. Propr., 2, 348.
ETHER. Action de l'iode en prés. de l'aluminium, 1, 176. —Combin. avec $SbCl^5$, 177. — Action de SO^4H^2, 2 561.
ETHERIFICATION. Limites, 2, 540.
ETHERS. Ethers de l'acide sulfurique, 1, 59.— Action de l'iode en présence de l'aluminium, 176. — Chal. de form. des éthers composés, 2, 449, 450. — Infl. de l'isomerie des alcools et des acides sur leur form. 560, 563. — *Voy*. OXYDES.
ETHERPÈNE (ou ÉTHYLTERPÈNE). Prépar, Propr. 1, 304.
ETHOXY-ISOBYTURIQUE (Acide). Prépar., 2, 384. Propr. Compos. Sels, 385.
ETHYLANILINE. Transf. en indol. 2, 396.
ETHYLANHYDROBENZOYLE-DIAMIDOBENZINE, 1, 131.
ETHYLATE DE SODIUM. Action du brome, 2, 11.
ETHYLBENZHYDROXAMIQUE (Acide). Ether et dédoublem, 1, 374. — Ether méthylique, 375.
ETHYLCITRIQUE (Acide). Prépar. Caract. 2, 173.
ETHYLDIMÉTHYLBENZINE symétr. Synthèse, 1, 66.
ETHYLÈNE. Action de l'iode en sol. alcoolique, 1, 20. — de l'acide azotique fumant, 537.

Éthylène-phénylamine. Transf. en indol, 2, 558.
Éthylènegénol, 2, 314.
Éthyléosine ou érythrine. Prépar. Propr., 1, 75 ; sel de K, 76. — Modific. incolore, 76.
Éthylfluorescéine, 1, 68
Éthylhydroxylamine et chlorhydrate, 1, 374.
Éthylidène-dibenzamide, 1, 509.
Éthylidène-phénylacétone, 2, 294.
Éthyline du glycol. Prépar. Propr. 1, 21. Action de l'iodure de phosphore, 21. — Iodéthyline, 21.
Éthylphénéthylamide, 2, 292.
Éthylpyrrol, 1, 272.
Éthylsuccinimide. Combin. avec $HgCy^2$, 1, 507.
Éthylthéobromine, 1, 378.
Eugénol. Dér. méthylé bromé, 1, 147. — Dér. propyliques, butylique, amylique, etc. 2, 313. — Action du bromure d'éthylène, 314.

F

Fer. Action des sol. salines, 1, 94. — Dosage en présence de PO^4H^3, 106. — Chloroplatinate, 208. Chloroplatinites, 211, 213. — Diplatonitrite, 246. — Phénom. d'entraînement produits par son oxydation, 251; 2, 246. — Métaux qui l'accompagnent dans ses minerais, 1, 350. — Action ciselante des acides, 380. — Classification des fers et aciers, 477. — Brunissage, 574. — Email, 2, 323. — Inaltérabilité du fer allié au nickel, 420.
Fer chromé. Prépar. 1, 435. — Attaque, 2, 137.
Fer météorique de Santa-Catharina, riche en nickel, 2, 75.
Fer titané. Compos., 2, 253.
Ferments et Fermentations. Ferments contenus dans les végétaux et effets produits par l'oxydation du fer en prés. des mat. organ., 1, 251, 2, 246. — Ferment de la digitale, 1, 251. Action sur l'amidon, 254; — sur la salicine, 255. — Ferm. peptogènes du règne végétal, 318. — Ferment. de la glycérine, 2, 24. — alcoolique du sucre de lait et de l'inuline, 26. — Prépar. des ferments non figurés, 319. — Ferment. de l'acétate de magnésium, 369. — Ferment. ammoniacale de l'urine et générations spontanées, 454.
Ferricyanure de potassium. Action de l'iode et du chlorure de palladium

1, 16
de C
la do
Ferroc
prése
de M
— Se
Cd, (
Sn, I
— de
Zn, 1
ce m
Fibres.
les fi
Flamm
sur l
Flavop
Fleurs
Fluoro
562.
Fluori
67, 6
zoylé
lé, 69
tions
ducti
Empl
Fluori
— de
titan
Fluosi
558.
Formiq
Prod
Formiq
zonit
Fuchsi
154,
indu
334.
Fulmin
— de
117. -
avec
Fulmin
Conti
sel d
Fulmit
(Acid
Fumari
maléi
2, 85
Furfur
2, 35
382.
Furfur
Furfur
381. -
381. -
382.
Furfur
tion,

FURFUROPROPIONIQUE (Acide). Prépar. Propr. 2, 382. — Action du brome acide furonique, 382.
FURONIQUE (Acide). Prépar. Propr. 2, 383.— Acide hydrofuronique, 383.

G

GALLIQUE (Acide). Action de SO^4H^2 en prés. de l'acide benzoïque : anthragallol. 2, 312.
GALLIUM. Extr. des blendes grillées, 1, 49, 144.
GARANCE. Action du cyanure rouge sur les couleurs de garance, 1, 44. —Ac.purpuroxanthocarbonique,etc. 2, 405, 411.
— *Voy*. ALIZARINE, PURPURINE, etc.
GAZ. Puits de gaz en Pensylvanie, 1, 139. — Analyse des gaz pyrogénés, 155. — Dilatation 263.—Compressibilité, 265. — Gaz des fruits du baguenaudier. 519; — de la grotte de Royat, 2, 76.
GAZ D'ÉCLAIRAGE. Présence de la benzine, 1, 535.— Action de l'acide azotique fumant, 535; 2, 389. — Traitem. des eaux de condensation, 2, 37. — Dosage du soufre, 137.
GELSÉMINE et GELSÉMIQUE (Acide). Principes du jasmin sauvage, 1, 515.
GLACE (Machine à), 2, 229.
GLUCINIUM. Chloroplatinate, 1, 209. Chloroplatinite, 211. — Platonitrite, 245. — Poids at. et chal. spécif. 2, 161.
GLUCOSAMINE. Prépar.par la chitine,1, 413.
GLUCOSE. Produc. par la glycérine, 2, 246. —Pouv. rotat. 472.
GLUTAMIQUE (Acide). Action de l'acide azoteux, 2, 270.— Extract. des betteraves et propr., 270. — Prés. dans les graines des cucurbitacées. 271.
GLYCÉRINE. Action de l'eau, 1, 65.— Monochlorhydrine, cyanhydrine et acide qui en dérive, 257. —Ferment. 2, 246. — Transform. en mat. aromat., 98. — en glucose, 246. — Action de SO^4H^2, 98.
GLYCÉRIQUE (Acide). Prépar. Transf. en acide β iodopropionique, 2, 267. Glycérates de Ca, Mg, Sr, Mn, 1, 412.
GLYCÉROPHOSPHORIQUE (Acide) du cerveau, 1, 323.
GLYCOCOLLE. Oxydation, 1, 85. — Dér. éthylés, 376. Action de l'iodure de méthyle. Oxynévrine, 377.
GLYCOGÈNE. Oxydation, 1, 414. — Form. dans le foie, 2, 321.
GLYCOL. Sa prépar. par le procédé *Huefner* et *Zeller*, 2.57. — Oxyd. électrolytique, 168.
GLYCOLS. Action de l'eau, 1, 64.
GLYCOLIDE. Form. 1, 180.
GLYCOLIQUE. (Acide.). Prépar. 1, 3;2, 79.— Form. par l'action des oxydes sur l'acide chloracétique, 1, 177. Sels de Mg, 178; — de Al, Sn, Pb, Ag, 179.
GLYCYRRÉTINE. Action de KHO, 1, 414.
GLYOXALINE. Purific. Propr., 2, 9.
GLYOXALYLURÉE. Form. par acide uroxanique, 1, 377. — Dédoublem., 2, 368.
GOUDRON DE BOIS. Compos., 1. 554. —Principes du goudron de hêtre, 2, 300.
— de LIGNITE, 1, 516.
GRISOU. Limite d'explosion, 1, 384.— Appareil grisoumètre, 2, 419.
GUANIDOPROPIONIQUE (Acide β), 2, 267.
GUTTA-PERCHA. Purific., 1, 520.

H

HALOGÈNES.Déplacem. mutuel, 1,503. — Chal. de form. de leurs composés, 2, 439. — Dosage dans les mat. organ. 2, 137, 479. — Action de l'ozone sur les sels haloïdes, 493.
HÉMATINE. Action de l'hydrosulfite de sodium, 1, 258. — Prépar. Compos. 485, — Action des alcalis, 487; — de HCl, 488.
HÉMINE. Sa nature, 1, 322.
HEPTYLIQUE (Acide). Isomérie, 387. — Acide œnanthylique, 2, 388.
HEXABROMOBENZINE. Prépar. Propr. 2, 153.
HEXAHYDRONAPHTALINE, 2. 111.
HEXAMÉTHYLBENZINE. Synth. Propr. 2,147.—Sépar. des produits second., 529.
HEXAMÉTHYLTRIAMIDO-BENZOYLE-BENZINE, 1, 20.
HEXA-OXYDIPHÉNYLE. Action de l'iode, 2, 311.
HEXÉNIQUE (Acide), 1, 484.
HEXÉTHYLTRIAMIDO-DIBENZOYLE-BENZINE, 2, 403.
HEXYLEUGÉNOL, 2, 314.
HIPPURIQUE (Acide). Son isomère, l'acide acétamidobenzoïque, 1, 416.
HOMOLOGIE. Nouv. série homologue, 1, 554.
HYDRACIDES. Combin. avec SeO^2, 1, 56; — avec TeO^2, 164.

HYDRANISAMIDE. Phosphorescence, 2, 167.
HYDRATE D'ACÉTYLÈNE, 1, 540.
— de CHLORAL. Dissoc. de sa vapeur, 1, 21 — Action de KHS, 379. — de la toluidine et de l'éthylamine en prés. de CyK, 2, 111. — Chal. de dissolution, 546. — Action des alcalis, 547 — Chal. spécif. et de fusion, 549, — de vaporisation, 550, — de formation, 551.
HYDRAZINIQUES (Combin.). Phénylhydrazine et dér. 1, 225.—Paracrésylhydrazine, 229. — Diphénylhydrazine, 2, 191.
HYDRAZODIBROMOBENZINE, 2, 30.
HYDRAZODIIODOBENZINE (*para*), 2, 31.
HYDROBENZAMIDE. Phosphorescence, 2, 298.
HYDROBENZOINE et ISOHYDROBENZOÏNE Action de SO^4H^2 étendu 2, 213. — Nature de l'isomérie, 215.
HYDROBILIRUBINE. Form., 1, 323.
HYDROCARBURES. Action des chlorures métalliques, 1, 305. — Synthèses par l'action de Al^2Cl^6 sur les chlorures organ. en prés. des carbures, 2, 50, 147.—Act. de Al^2Br^6, 152. — Action de HCl sur les oléfines, classific. de ces carbures, 460.
HYDROCÉRULIGNONE. Dér. bromés, chlorés et acétylés, 1, 305.
HYDROCINNAMATE DE BENZYLE OU HYDROCINNAMÉINE. Synthèse, 2, 399.
HYDROCINNAMIDE. Phosphorescence, 2, 168.
HYDROCUMINAMIDE. Phosphorescence, 2, 168.
HYDROCUMINOÏNE, 2, 305. Dér. acétylé, 305. — Action de PCl^5. Oxydation, 306.
HYDRODIAZOBENZOÏQUE (Acide). Prépar. 2, 203. — Propr. 204. — Chlorhydrate. Sel de Ba, 204.
HYDROFURONIQUE (Acide), 2, 383.
HYDROGÈNE. Oxyd. lente sous l'infl. du platine, 1, 54. — Occlusion par le cuivre, 135. — Purific. 2, 354, 523. — Elimination de AzH^3, SbH^3, PH^3, H^2S, carbures, 355. — Action du permanganate, 356. — Action sur le nitrate d'argent, 356. — Hydrogénation de la benzine et des composés aromatiques, 497.
HYDROGÈNE SULFURÉ. Action du brome et du bromure de soufre, 2, 564.
HYDROQUINONE. Prépar., 1, 416.
HYDROSANTÓNAMIDE, 2, 225.
HYDROSANTONIQUE (Acide). Prépar. Propr. 2, 224. — Dér. acétylé et benzoylé, 225.
HYDROXAMIQUES (Acides). Sels doubles, 1, 373.
HYDROXYLAMINE. Chal. de form., 2, 437.
HYDROXYLURÉE. Dér. métalliques, 2, 373. — Combin. alcalines et plombique, 373.
HYDRURE D'ANTHRACÈNE. Form., 1, 462.
— d'HEXYLE. Action de CrO^2Cl^2, 1, 249.
— de NAPHTALINE (hexa-et octo-), 2, 111.
HYDURILIQUE (Acide), 1, 216. — Constit., 219.
HYOSCYAMINE. Extr. et rech., 2, 416.
HYPOSULFITE DE CALCIUM. Emploi pour extr. de l'argent, 1, 133.
HYPOVANADIQUES (Combin.), 1, 292. — Prépar. de l'hydrate 293. — Combin. avec les acides : sulfate, 293 Chlorure 294. — Combin. avec les bases : hypovanadates de K, Na, Am, Ba, Pb, 294, — de Ag, 295.

I

INDICAN de l'urine, 1, 325.
INDIGO. Spectre du carmin d'indigo, 1, 83. — Spectre, 282. — Rech. dans le vin, 522. — Form. par indol, 2, 34.
— *Voy.* TEINTURE.
INDIUM. Chloroplatinate, 1, 209. — Chloroplatinite, 213. — Diplatonitrite, 246.
INDOL. Prepar. Propr., 2, 33. — Transform. en indigo, 34. — Form. par éthylaniline, 396. — Par l'éthylène-phénylamine et ses polymères, 558.
INOSITE. Action de l'acide oxalique. Caract. généraux, 1, 550. — Acide lactique résultant de sa ferment. 2, 79.
IODATE MERCURIQUE, 1, 112.
IODE. Réaction sur l'amidon, 1, 138, 2, 452. — Non précipitation par le chlorure de palladium en prés. du cyanure jaune, 166. — Extract. des varechs, 575. — Dosage dans les mat. organ, 2, 137, 479. — Action du chlore en prés. de l'eau, 256.— Chal. de form. de ses composés, 439.
IODÉTHYLATE D'ALUMINIUM, 1, 176.
IODÉTHYLINE DU GLYCOL, 1, 21.
IODHYDRIQUE (Acide). Prépar. 2, 357. — Action du chlore, 357.
IODIQUE (Acide). Form. 2, 86.

IODO-HYDROCINNAMIQUE (Acide). Form. 2, 86.
IODONITROBENZINE. Dér. diazoïques des modific. *para* et *méta*, 2, 31.
IODOPHÉNYLSULFUREUX (Acide), 2, 399. — Chlorure et amide, 399.
IODOPROPIONIQUE (Acide β). Prépar. 2, 266. — Action de AzH^3, 267
IODURES ALCALINS. Solubilité, 1, 561.
— d'ALLYLE. Action sur le formiate d'éthyle, 1, 448; — sur les éthers composés en présence du zinc, 448. — Prépar., 450.
— d'ALUMINIUM. Action sur les hydrocarbures, 2, 50.
— d'AMIDON. Compos. Réactions, 2, 452.
— d'AMMONIUM. Solubilité, 1, 110.
— d'ARSENIC. Prépar. 1, 292.
— de CADMIUM. Solubilité, 1, 110. — Solubilité des iodures doubles cadmio-alcalins, 110.
— de CYANOGÈNE. Action sur les amides, 1, 131; — sur la phénylène-diamine, 131.
— d'HEXYLE. Chlorur. complète, 1, 267.
— de MÉLISSYLE, 2, 177.
— d'OCTYLE. Prépar. Propr. 1, 269.
— de PHOSPHONIUM. Form. 1, 266.
— de POTASSIUM (TRIODURE), 2, 163. — Oxydation par ozone, 493.
— de TRIÉTHYLMÉTHYLSTIBONIUM. Absence de pouv. rotat. 1, 444.
— de TRIÉTHYLSÉLÉNIUM, 2, 12.
IRIDIUM. Ses alliages. Fusion, 1, 146.
ISÉTHIONATE D'ÉTHYLE. Prépar. Propr. 1, 60.
ISOALLOXANATES. Synth. par uréides maliques, 2, 51.
ISOBUTYLIQUE etc. *Voy.* BUTYLIQUE, etc.
ISOMÉRIE des saccharoses. 1, 101. — Isom. physiques, 125. — Form. des corps isomères (voir thermochimie), 2, 530. — Infl. de l'isomérie des alcools et des acides sur la form. des éthers, 560, 563
ISOSULFOCYANATE d'ALLYLE. Action de la potasse, 1, 420. — Form. de l'ess. de moutarde naturelle.
— DE CYMYLE. Prépar. Propr., 2, 305.
— de PHÉNYLE. Action du brome, 1, 418, — de KHO, 420. — Mode de form. 555.
— de XYLYLE, 1, 466.
ITABROMOPYROTARTRIQUE (Acide). Form. 2, 84.
ITACONIQUE (Acide). Action de HBr, 2, 84. — Action de la poudre de zinc, 471.

J

JABORANDI. Alcaloïdes, 1, 317.
JASMIN sauvage. Principes, 1, 514.

L

LACTIDE-BROMAL, 1, 63.
LACTIQUE (Acide). Action du brome, 1, 62. — Acide résultant de la ferment. de l'inosite, 2, 79. — Acide thiolactique, 81. — Form. par acide pyruvique, 470.
LAINE. Dégraissage, 1, 427. — Réactif, 427.
LAIT. Dosage de l'albumine, 2, 569.
LAITON. Action des sol. salines, 1, 94.
LANTHANE. Atomicité, 1, 206 — Chloroplatinite, 213. — Diplatonitrite, 246.
LÉPIDÈNE (*iso*). Réduction, 1, 456. — Oxydation, 457.
LÉPIDOLITHE. Compos. Traitement industriel, 2, 417.
LEUCINE. Oxyd., 1, 85.
LÉVULINIQUE (Acide). Prépar., 1, 413.
LÉVULOSE. Réduct. 2, 27.
LIE de vin Utilisation, 2, 58.
LIGNITE. Goudron, 1, 516.
LIQUIDES. Dissol. réciproque, 1, 370, 425; 2, 110. — Volatilisation dans les gaz, 2, 351.
LITHIUM. Chloroplatinite, 1, 211. — Platonitrite, 243. — Extract. de la lépidolithe, 2, 417.
LOPHINE. Phosphorescence. Oxyd. à l'air en prés. des alcalis, 2, 297.

M

MAGNÉSIE. Emploi pour la défécation des jus sucrés, 1, 479. — Rech. spectroscopique, 2, 475, 478.
MAGNÉSIUM. Action sur les sels métalliques, 1, 111. — Chloroplatinite, 211. — Platonitrite, 244. — Dépôt électrochim. 382. — Fluorure, 166. — Emploi dans l'électrolyse de l'eau, 2, 469.
MAILLECHORT. Action des sol. salines, 1, 94.
MALÉIQUE (Acide). Action de HBr, 2, 83.
MALIQUE (Acide). Form. par acide

fumarique, 1, 220. — Synth. présumée par cyanhydrine glycérique, 258. — Form. de l'acide isomalique, 2, 115. — Propr., 116; sels, 117.

MALT. Action sur amidon, 1, 181.

MALYLURÉIQUE (Acide). Form. Sel de Ag, 2, 25.

MANGANÈSE. Action du magnésium sur ses sels, 1, 111. — Chloroplatinite, 211. — Platonitrite, 244. — Rech. dans les minerais de fer, 351. — Capacité de satur. de l'acide manganeux, 2, 164.

MANNITE. Propr. optiques, 2, 176.

MARBRE. Rapidité de dissol. dans les acides, 1, 451.

MARGARIQUE (Acide). Chlorure et anhydride, 2, 22. — Chlorhydromargarine, 22.

MÉLAM. Action de SO^4H^2, 2, 8.

MÉLAMINE. Action de la chaleur, 2, 112. — Propr. Sulfate, 113. — Dér. benzoylé, 115. — Form. du sulfocyanate, 167.

MÉLÉZITOSE. Extract. d'une manne de Perse, 1, 98. — Compos. Caractères, 99. — Rech. de M. *Berthelot* au sujet de ce sucre, 101.

MÉLISSIQUE (Acide). Prépar. Propr., 2, 179. — Sels de Pb, Ag, K, 179. — Ethers éthylique et amylique, 179.

MÉLISSIQUE (Alcool). Purific. Propr., 2, 177. — Dérivés : iodure de mélissyle, 177; chlorure, mercaptan, 177. — Dér. sulfoné. 178. — Cyanure, 179.

MÉLISSYLAMINE et iodhydrate, 2, 178.

MÉLISSYLE-SULFONIQUE (Acide), 2, 178.

MELLIQUE (Acide). Extract., 2, 390. — Réactions, 390. — Action du zinc-méthyle sur le chlorure mellique, 390.

MERCAPTANS. Voy. SULFHYDRATES.

MERCAPTIDE DE SODIUM. Action du chloroforme, 2, 258.

MERCURE. Chloroplatinite, 1, 212. — Platonitrite, 245. — Extract. en Californie, 330. — Dosage, 474. — *Voy.* AMALGAMES.

MERCURE-DINAPHTYLE. Action de PCl^5, 1, 278.

MERCURE - DIPHÉNYLE. Action de $AsCl^3$, 2, 124.

MERCURE-SUCCINIMIDE. Combin. avec $Hg\ Cy^2$, 1, 505.

MESACONIQUE (Acide). Action de HBr, 2, 84. — de la poudre de zinc, 471.

MÉTALDÉHYDE. Phosphorescence, 2, 167.

MÉTAUX. Action des sol. salines, 1, 93. — Dépôts électrochim. 382. — Action ciselante des acides, 380. — Nouv. métaux : Neptunium, 2, 565. — Davyum, 566.

MÉTAVANADIQUE (Acide). Prépar., 1, 54. — Acide colloïdal, 54.

MÉTHAZONIQUE (Acide). Prépar., 1, 24. — Propr. 25, 2, 273. — Réactions avec sol. métalliques, 274. — Action du diazobenzol, 274. — Réduction, 275.

MÉTHYLACÉTAMIDE. Point de fus. 2, 278.

MÉTHYLALLANTOÏNE. Form. Prop., 1, 215. — Réduction, 215.

MÉTHYLALLOXANE et méthylalloxanate de calcium, 1, 216.

MÉTHYLAMINE. Prés. dans l'organisme, 2, 320.

MÉTHYLANILINE. Caractérisation, 2, 2, 279. — Action de l'acide azoteux, 3. — Form. 3, 49. Prépar., 276, 278, 279. — Propr., 3, 50, 278. — Chloroplatinate, 3. — Prés. dans la diméthylaniline commerciale, 4, 280. — Instabilité, 50.

MÉTHYLBENZANILIDE. Form. Propr., 2, 278.

METHYLBENHYDROXAMIQUE (Acide) et son éther, 1, 375.

MÉTHYLCUMOPHÉNOL, 2, 315.

MÉTHYLÈNE-DIBENZAMIDE, 1, 510.

MÉTHYLÉTHYLACÉTONE. Sa pinacoline, 1, 265.

MÉTHYLÉTHYLPROPYLCARBINOL. Form., Propr., 1, 264.

MÉTHYLEUGÉNOL. Action de l'éther chloroxycarbonique, 1, 147. — Dér. bromé, 147. — Oxydation : acide diméthylprotocatéchique, 301.

MÉTHYLHYDANTOÏNE, 1, 215.

MÉTHYLHYDROXYLAMINE. Chlorhydrate, 1, 375.

MÉTHYLIQUE (Alcool). Combin. avec $SbCl^5$, 1, 177. — Action de SO^2Cl^2, 508. — Produits qui l'accomp. dans l'esprit de bois, 2, 262. — Dosage, 263.

MÉTHYLISOPROPYLCARBINOL, 1, 554.

MÉTHYLPARABANIQUE (Acide). Prépar. Propr. 1, 216.

MÉTHYLPHÉNYLNITROSAMINE. Form. Prépar. Décomposition, 2, 3, 278.

MÉTHYLPHLOROL. Prépar., 2, 302. — Oxyd. 303.

MÉTHYLPROPYLACÉTONE. Hydrogénation, 1, 219.

MÉTHYLPROPYLCARBINOL. Prépar. Propr. 1, 220.

Méthylpropylprotocatéchique (Acide). 2, 314.
Méthylprotocatéchique (Acide). *Voy.* Vanillique.
Méthylsuccinimide. Propr., 1, 507.
Méthylurique (Acide). Sels de K et Na, 1, 214; — de Ba, 215. — Sels acides, 215. — Oxydation, 215.
Molécules. Force vive, 2, 155.
Mucate d'éthylamine. Prépar. Propr., 1, 272.
Mucique (Acide). Action de IH, 2, 79; — de HBr : acide déhydromucique, 80.
Munjistine. Sa nature, 2. 408.
Muscarine. Extract., 1, 220. Compos., 221. — Synthèse, 222. — Chlorhydrate et sels doubles, 223. — Hydrate, 223. — Action sur l'économie, 221, 223.

N

Naphtaline. Action de SO^4H^2, 1, 38. — Dédoublem. du tétrachlorure, 312. — Passage des dér. nitrés aux dér. chlorés, 405. — Constit. des dér. α, 409; — des dér. disubstitués, 408. — Hydrures, 2, 111. — Chloruration complète, 118. Bromuration, 122. — Rech. de M. *Liebermann*, 309. — Dér. chlorés : Prod. d'addition, 505; — dér. de substitution, 509. — Naphtaline perchlorée, 510. — Dér. bromés, 514.
Naphtaline-sulfones α et β, 1, 39.
Naphthionique (Acide). Dér. des acides α et β, 2, 215. — Prépar., — 216. — Anhydrides ββ et α β, 216. — Dér. monobromés, 217; — tri- et tétrabromés, 218.
Naphtylamine. Action de la nitronaphtaline : Trinaphtylène-diamine, 1, 312. — Dér. chlorés isom. 405, 410. — Dér. dichloré, 2, 510.
Naphtyldisulfureux (Acide). Action de PBr^5, 2, 517.
Naphtylphosphinique (Acide). Prépar. Propr., 1, 279. — Sel de Ag, 279.
Naphtylsulfiniques (Acides). Form., 2, 133. — Prépar. et propr. de l'acide α, 134. — Sels de K, Ba, Pb, Ag, 134. — Acide β, 134. — Sels de K, Ba, Ca, Mg, 135.
Naphtylsulfureux (Acide). Dér. amides, éthylique, phénylique et naphtylique, 1, 360. — Dér. bromés, 2, 517.
Neptunium. Nouv. métal du groupe du tantale, 2, 565.
Nickel. Fusion, 1, 186. — Chloroplatinite, 212. — Platonitrite, 244. — Prés. et rech. dans les minerais de fer, 351. — Richesse dans le fer météor. de Santa-Catharina, 2, 75. — Rech. thermochim., 360. — Action protectrice sur le fer, 420. — Sépar. de As, 480.
Nickelisation du fer, 1, 185.
Nicotine. Prépar. 1, 471. — Pouv. rotat., 2, 71.
Nigraniline. Base du noir d'aniline, 2, 574.
Nitracétanilide (ortho), 1, 130.
Nitracétonitrile. Form. Isomère, 1, 118. — Réactions, 119.
Nitracétovanillique (Acide), 1, 303
Nitracétoxylide, 1, 467.
Nitralizarine. Emploi comme couleur vapeur, 2, 91.
Nitramidophénylsulfureux (Acide), 2, 185.
Nitraniline (*méta*). Action de la dinitrochlorobenzine, 1, 513.
Nitrés (Composés). Dosage de l'azote, 2, 28. — Combin. orthodinitrées, 282
Nitrification. A-t-elle lieu par l'action de l'ozone sur l'azote en prés. des alcalis ? 1, 160.
Nitriles. Transform. en éthers composés, 2, 10. — Dér. chlorés de l'acétonitrile et du propionitrile, 10. — Action de H^2S, 295.
Nitrobenzanilide (Méta), 1, 130.
Nitrobenzine. Action du chlore, 2, 110; — de CrO^2Cl^2, 275.
Nitrobenzoïque (Acide). Prépar. 1, 123. — Isomères, 123; leur réduction, 124. — Combin. avec acide benzoïque, 123,
Nitrobenzoyle, 2, 208.
Nitrobenzyle. Chlorure et bromure, *para*, 2, 32.
Nitrobenzylène. Bromure, 2, 32.
Nitrobromophénylsulfureux (Acide). Acide métabromé, 2, 184. Sels. Chlorure, 184. — Isomères, 398, 399.
Nitrochloraniline. Isom. 1, 30.
Nitrochlorobenzines isom., 1, 125.
Nitrodibromophénylsulfureux (Acide). 2, 182. Sels, chlorure et amide, 183.
Nitrodiméthylprotocatéchique (Acide). Prépar. Propr. 1, 301. Sels; éther, 303. Réduction, 303.
Nitrodiméthylpyrocatéchine, 1, 302.
Nitroglycérine. Fabric. 1, 383.

NITROMÉTHANE. Action de la soude : ac. méthazonique, 1, 24.
NITRONAPHTALINE. Action sur naphtylamine, 1, 312.
NITROPHÉNANTHRAQUINONE, 2, 37.
NITROPHÉNOL. Action de SO^3HCl, 1, 61.
NITROPHTALIQUE (Acide). Isomère, 2, 105.
NITROQUINONE. Prépar. Propr. 2, 275.
NITROSÉS (Compos.). Prépar. 2, 395.
NITROSODIPHÉNYLAMINE. Form. et conversion en hydrazine, 2, 191.
NITROSOTRIACÉTONAMINE. Prépar. 2, 379. Propr. 380.
NITROTOLUÈNE. Dér. halogénés isom. 2, 32.
NITRO-UVITIQUE (Acide). Prépar., 1, 27. — Propr. Sels, 28. — Acide β, 28. Réduction, 28.
NITROVANILLIQUE (Acide). 1, 303.
NITROXYLIDINE, 1, 469.
NITROXYPHÉNYLSULFUREUX (Acide). Prépar. Propr. et sels des acides *ortho* et *para*, 2, 288.
NOIR D'ANILINE. Action de l'aniline, 1, 188. — Réduc. et chang. en mat. color. rose, 386. — Compos. 392. — Noir ne verdissant pas, 430; 2, 91. — Traitem. des tissus teints en noir d'aniline, 2, 88. — Noir au vanadium, 89. — Procédé pour l'empêcher de verdir, 89. — Produc. en teinture et impression, 90. — Constit., 574.

O

OCTOHYDRONAPTALINE, 2 111.
OCTYLÈNE, 1, 269.
OCTYLIQUES (Combin.) fournies par l'essence d'Heracleum. Iodure, 1, 269. Ethers octylique et éthyloctylique, 270. Sulfure, 270. Dér. defurique, 270. Phosphines, 271.
OCTYLPHOSPHINE et DIOCTYLPHOSPHINE. Prépar. Propr. 1, 271.
OCTYLSULFURIQUE (Acide). Sel de Ba, 1, 270; — de K, 271.
ŒNANTHOL. Acide heptylique qui en dérive. 2, 387.
ŒNANTHONITRILE, 2, 388.
ŒNANTHYLAMIDE, 2, 389.
ŒNANTHYLIQUE (Acide). Prépar. par œnanthol. Propr. 2, 388. — Sels de Am. K, Ba, Pb, Cu, Ag, Ether, 388.
— (Anhydride), 2, 389.
ŒNOTANNIN, 1, 496.
OLÉFINES. *Voy.* HYDROCARBURES.
OR. Prépar. des chlorures, bromures et oxydes, 1, 50. — Rech. thermochimiques, 56.
ORCANETTE. Rech. dans le vin, 1, 522.
ORCINE. Dér. dinitré et dinitrosé, 2, 394.
ORGANIQUES (Mat). Destruct. dans les rech. médico-légales, 2, 348.
OSTRUTHINE. Compos., 2, 412. Combin. 412. Chlorhydrate, bromhydrate, 413. Dér. acétylé, 413. — Action de KHO, 413; — de l'acide azotique, du chlore et du brome, 414.
OUTREMER. Outremer cristallisée, 1, 89. — Rech. sur sa production et sa constit. (*Philipp*). 90, 576. — Tempér. et gaz des fours, 1, 428. — Constit. 2, 40. — Expér. sur sa form. artif. 518. — Outremer argentique, 570.
OXALATE D'AMMONIUM. Décomp. spontanée, 1, 573.
— D'ARGENT. Action sur les bromures d'éthylène et de propylène, 1, 554.
— DE MÉTHYLE. Action de AzH^3, 1, 58.
OXALIQUE (Acide). Titrage, 1, 204. — Action sur les alcools monoatom., 510. — sur les alcools polyatom. : Dulcite, 548; quercite, 549; sucres, 549; inosite, 550.
OXAMIDE. Action de la dinitrochlorobenzine, 1, 513.
OXÉTHYLCARBAMIDOBENZOÏQUE. (Acide). Action de AzO^2H, 1, 132.
OXÉTHYLCARBOXAMIDOBENZOÏQUE (Acide). 1, 133.
OXYAMMONIAQUE. *Voy.* HYDROXYLAMINE.
OXYANTHRAQUINONES. Réduction, 1, 461.
OXYBENZODIAZOBENZOÏQUES (Acides). 1, 34.
OXYBENZOÏQUES (Acides). Action de $SbCl^5$, 1, 116.
OXYBENZOPHÉNONE. *Voy.* BENZOYLPHÉNOL.
OXYBROMURE DE BISMUTH, 1, 169; 2, 161. — Action de AzH^3, 162.
OXYBUTYRIQUE (Acide). Synthèse, 1, 265.
OXYCHLORURE DE CARBONE. Fixation sur la benzine, 2, 482.
— DE PHOSPHORE. Form. Constit. 2, 253.
OXYDES. Rech. sur les peroxydes, 1, 110.
— AMYLÉTHYLIQUE. Action de SO^4H^2, 2, 561.
— D'AZOTE. Oxydes dégagés par l'action des métaux sur l'acide azotique, 1, 108. — Se forment-ils par l'ozone

et l'azote ? 160. — Chal. de form. 2, 433.
— de BARYUM (Per). Décompos. dans le vide au rouge, 2, 359. — Décompos. de son hydrate, 504.
— de BISMUTH. Action de Cl et de Br, 2, 161. — Hydrate hypobismuthique, 162.
— de CARBONE. Oxyd. lente au contact du platine, 1, 54.
— de CHROME. Combin. analogues au fer chromé. *Voy.* CHROMITES.
— d'ÉTHYLÈNE. Polymérisation, 2, 168, 350. Form. 350.
— de FER. Oxydé magnét. cristall. 2, 75.
— d'HYDROGÈNE (per). Action des métaux, 1, 110; — des sels d'urane, 110. — Décompos. par les plantes. 517.
— de MANGANÈSE (per). Caractère acide, 2, 164.
— de MÉSITYLÈNE. Form. 1, 264.
— de MÉTHYLE CHLORÉ. Prépar., 2, 171. Propr. 172. Dérivés. Action de l'acétate potassique, 172.
— d'OCTYLE, 1, 270; — d'octyle et d'éthyle, 270.
— d'OR. Hydrate aurique, 1, 52. Chal. de form. 56.
— de POTASSIUM. Diff. degrés, 2, 162.
— PROPYLÉTHYLIQUE (*iso*). Action de SO^4H^2, 2, 561.
— de SODIUM (per), 1, 110.
— d'URANIUM. (per), 1, 110.
OXYGÈNE. Sa prépar. par BaO^2, 2, 359. — Chal. de form. de quelques composés, 442.
OXYHÉMOGLOBINE. Nouv. mat. extraite de la viande et offrant son spectre, 1, 84.
OXYHEXIQUE (Acide). 2, 484.
OXYNÉVRINE. Form. par glycocolle, 1, 377.
OXYPHÉNYLSULFITE DE PHÉNYLE, 1, 61.
OXYPHÉNYLSULFUREUX (Acides). Prépar. de l'acide *méta*, 1, 274. — Sels de K, Ba, Cu, Pb, Ag, Am, Na, 275. — Caract. des sels des acides isomères, 276. — Dér. paranitré de l'acide *ortho*, 288.
OXYPHTALAMIDE, 2, 195.
OXYPHTALIQUE (Acide). Prépar. par méthylphlorol. Identité avec l'acide phénol-dicarbonique, 2, 302.
OXYPYROTARTRIQUE (Acide). Form. par acide acétylacétique et CyH, 1, 120. Distillation, 121. Acide normal ou acide glutanique, 368.
OXYSULFOBENZIDE. Dér. dibromo- et diiodonitrés, 1, 29. Crist. Dens. Vol. moléc., 417.
OXYSULFOCARBONATE D'AMMONIUM. Form., 2, 160.
OXYSULFURE DE CARBONE. Action de AzH^3 aqueux, 2, 160.
— de CRÉSYLE. Disulfoxyde, 2, 201.
— de PHÉNYLE. Disulfoxyde, 2, 201.
OXYBUTYRIQUE (Acide). Form. par acide amido-uvitique, 1, 29. — Action de AzO^3H : trinitrocrésylol, 297; — du chlore, 298. — Sur sa synthèse, 298.
OXYVALÉRIQUE (Acide) dér. des acides valériques, 1, 501.
OZONE. Action sur l'azote, 1, 60. — Form. par l'action des plantes sur H^2O^2, 517. — Chal. de form. 2, 442. — Form. sous l'influence de faibles tensions électr., 487. — Fixation sur les sels haloïdes, 493.

P

PALLADIUM. Action de Mg sur ses sels, 1, 111. — Prés. dans les monnaies d'argent, 284. — Applic. électrochim., 383. — Action sur les mélanges gazeux détonants, 384. — Action sur la flamme de l'alcool, 2, 158.
PARABROMOBENZOÏQUE (Acide). Dér. sulfo, 2, 474.
PARACHLOROBENZOÏQUE (Acide). Action de SO^3, 1, 129. — Dér. de l'acide sulfoconjugué, 2, 473.
PARACOTOÏNE, 2, 318.
PARACOUMARIQUE (Acide). Prépar. Propr. 2, 304. — Dér. acétylé, 304.
PARACRÉSYL. ... *Voy.* CRÉSYL. ...
PARALDÉHYDE. Phosphorescence, 2, 167.
PARALDOL. Form. Propr. 1, 114. — F. crist. 115.
PAROXYBENZOÏQUE (Acide). Transf. en acide salicylique, 1, 65. — Action de $SbCl^5$; dér. chlorés, 117. — Action du chloroforme, 1. 422. — Synthèse, 422.
PAROXYBENZOÏQUE (Aldéhyde). Form. par phénate de sodium et chloroforme, 1, 121, 422. — Dér. méthylé et acétylés, 2, 303. Dér. paracoumariques, 304.
PATCHOULINE, 2, 415.
PEAUX. Epilage, 1, 479.
PECTOSE. Sépar. de la cellulose, etc. 2, 175.
PENTACHLORONAPHTALINES, 2, 512. 513.

PENTIQUE et PENTÉNIQUE (Acides), 1, 484.
PERCHROMIQUE (Acide). Compos. 1, 111.
PEROXYDES. *Voy.* OXYDES.
PERSIL. Extr. de l'apiine, 1. 313. Mat. grasse, 315.
PÉTROLE. Raffinage, 1, 285.—Origine nat. 501. — Oxyd. de l'acide $C^{11}H^{20}O^2$ contenu dans le pétrole brut, 2, 385.
PHÉNANTHRAQUINONE. Action de la chaux sodée, 2, 35. — Dér. nitré, 37. — Action de la potasse bouillante, 300. — Propr. 306. Action de AzH^3, 307. Dér. dinitré, 308.
PHÉNANTHRAQUINONIMIDE, 2, 307.
PHÉNANTHRÈNE. Chloruration complète, 2, 119. — Sépar. de l'anthracène, 306.
PHÉNÉTHYLAMINE. Form. 2. 291. Prépar. 291. Propr. 292. Chlorhydrate. Constit. 292. Action de l'iodure d'éthyle. 292.
PHÉNOL. Action de SO^3HCl, 1, 61. — Action du chloroforme sur les phénates alcalins, 121, 422. — Combin. avec $SbCl^5$, 116. — Prés. dans l'urine et son origine, 324. — Transform. dans l'organ., 325. — Nouv. mat. color. qui en dérive, 426. — Phtaléine, phtaline et phtalidéine, 457. — Action sur les alcaloïdes du quinquina, 469.
Form. par quercite, 2, 23. Chloruration complète, 120. — Bromuration, 122. — Action du chlorure de bichlorobenzyle, 207 ; —de CrO^2Cl^2, 276. — Form. dans la putréfaction des mat. animales, 391. —Action des carbonates alcalins, 391.
PHÉNOLS. Transform. dans l'organ., 1, 325. — Action du chloroforme en prés. des alcalis, 420. 424, 425.
— diatom. du xylène, 2, 342.
PHÉNOLBIDIAZOBENZINE et composés analogues, 1, 33.
PHÉNOLDIAZOBENZINE-DIAZOTOLUÈNE, 1, 33.
PHÉNOLDICARBONIQUE (Acide *ortho*). Form. 2, 126. Prépar. 128. — Sels de Na, K. Am, Ba, Ca, 128 ; — de Zn. Ag, 129. Ether, 129. — Action de la chaleur, 132. — Identité avec acide oxyphtalique dér. du méthylphlorol, 302.
PHENOLSULFUREUX (Acide). *Voy.* OXYPHÉNYLSULFREUX.
PHÉNOLTRICARBONIQUE (Acide *ortho*). Prépar. 2. 127. Purific., 129. Propr. 129. Sels alcalins, de Ba, Ca, Ag, 130. Ether et son dér. sodique, 131. Diéthylorthophénoltricarbonate de sodium, 131. Action de la chaleur, 132.
PHÉNOXYLIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels, 2, 367.
PHÉNYLACÉTAMIDE. Propr. Dér. éthylidénique, 2, 294.
PHÉNYLACÉTAZIDE. 1, 229.
PHÉNYLCHLORACÉTYLE. Action de AzH^3, 2, 186.
PHÉNYLDIÉTHYLHYDRAZAMMONIUM. Bromure, 1, 227.
PHÉNYLÈNE-DIAMINE. Dér. chloré, 1, 128. — Action de CyI, 131 ; — base qui en résulte, 131. — Dér. anhydrobenzoylique, 130. — Disuccinophénylène-diamine, 2. 133. — Action de l'acide azoteux en prés. de l'aniline : chrysoïdine, 328.
PHÉNYLÈNE-DISULFINIQUE (Acide). Prépar. 2, 198.
PHÉNYLÈNE-DISULFUREUX (Acide). Transf. en acide oxyphénylmétasulfureux, 1, 274.
PHÉNYLGLYOXALIQUE (Acide). Form. présumée, 2, 366.
PHÉNYLHYDRAZINE. Form. par diazobenzine, 1, 225. Action de l'acide azoteux, 226 ; — de CS^2, 226 ; — du bromure d'éthyle, 227 ; — des aldéhydes acétique et benzoïque, 228 ; — de l'isocyanate d'éthyle, 228 ; — des chlorures d'acides, 229 ; — de l'oxalate d'éthyle, 229.
PHÉNYLHYDRAZINURÉE, 1, 229.
PHÉNYLMERCAPTIDE de sodium. Action du chloroforme, 2, 228.
PHÉNYLPROPIONIQUE (Acide). Synth. de son éther benzylique 2, 399. Propr. 399.
PHÉNYLSULFINIQUE (Acide). Prépar. 2. 196. Action sur le sulfhydrate de phényle, 197.
PHÉNYLSULFITE D'ÉTHYLE. Prépar. Propr. 2, 201.
PHÉNYLSULFOCARBONIQUE (Acide). Prépar. Caract., 226.
PHÉNYLSULFUREUX (Acide). Dér. bromés, nitrés et amidés isom., 2, 181. — Substit. de H au brome et à SO^3H dans ces dérivés. 396. — Dér. orthosubstitués, 397. — Acides bromé et nitrobromé, 398. Dér. iodé, 399.
PHÉNYLSULFURIQUE (Acide). Synth. 2. 188. Caract. 189. — Form. 392.
PHÉNYLVALÉRIANIQUE (Acide) et son éther benzylique, 2, 400.
PHLORÉTINE et PHLORIZINE. Rech. de M. *Lœwe*, 2, 135. Comp. 136.
PHLOROGLUCINE. Dér. tribromé, 2, 296.
PHLOROL. Extr. du goudron de hêtre et sépar. du créosol, 2, 301. Dérivés, 302.

PHOSPHATE de SODIUM (PO^4Na^2H). Action sur les carbonates insolubles, 1, 499.— Act. de CO^2, 2, 257. — de TITANE, 2, 252.
PHOSPHÉNYLIQUES (Combin.). Sulfochlorure, 1, 277.
PHOSPHITES. Compos., 1, 564. — de calcium, de baryum, 565.
PHOSPHOCYANOGÈNE, 2, 163.
PHOSPHORE. Dosage, 1, 6; — dans les mat. organ. 2, 137. — Mat. phosphorée du sang, 1, 322; — du cerveau, 323. — Chal. de form. de ses chlorures et bromures, 2, 443.
PHOSPHORESCENCE de div. composés organ.: paraldéhyde, furfurine, etc., 2, 167. — de la lophine, 297.
PHOSPHOREUX (Acide). Prépar. à l'état cristall., 1, 433.
PHOSPHORIQUE (Acide). Précipitation en présence de la chaux et de la magnésie, 1, 105.
PHOSPHURE DE CUIVRE. Applic. industrielle, 1, 381.
— de ZINC. Prépar. Propr., 1, 292.
PHOTOSANTONINE, 2, 224.
PHOTOSANTONIQUE (Acide). Prépar. Propr. 2, 223. — Ether diéthylique ou photosantonine, 224.
PHTALAMIDOPHÉNOL. Form. Propr., 2, 195.
PHTALÉINE DE LA RÉSORCINE. *Voy.* FLUORESCÉINE. — Phtal. mono-résorcinique, 1, 69. — dibromorésorcinique, 77.
— du PHÉNOL. Prépar., 1, 457. — Dér. amidé, 457, — tétrabromé, 458. — Hydrate, chlorure, dér. diacétylé, 458. — Action du zinc, 459. — Phtalidine, 459. — Phtalidéine, 460.
— des BASES AROMATIQUES tertiaires : diméthylaniline, 2, 189. — Chlorhydrate, chloroplatinate, etc., 190.
PHTALIDÉINE DU PHÉNOL. Form., 1, 460. Propr. Dér. diacetylé et tétrabromé. Chlorure, 460. — Combin. avec les phénols. Constit., 461.
PHTALIDINE DU PHÉNOL. Prépar. Dér. tétrabromé, 1, 459.
PHTALINE DU PHÉNOL. Prépar. 1, 459. — Dér. diacétylé, tétrabromé, 459. — Action de SO^4H^2, 459.
PHTALIQUE (Acide). Combin. avec phénols etc., *Voy.* PHTALÉINES. — Nitration, 2, 105.
— (Aldéhyde). Form. par dichloroxylène, 1, 499. — Prépar., 2, 298. Réaction, 299.
— (Anhydride). Action sur amidophénol, 2, 195. — sur le pyrogallol, 312.
PHYLLIQUE (Acide). Extrat. des végétaux, 2, 148. —. Propr. 149. — Compos. 151.
PICRACONITINE, 2, 318.
PICROTOXINE. Compos. Action de HCl : picrotoxide, 2, 319.
PILOCARPINE. Purific. propr. 1, 337. — Azotate, chlorhydrate, phosphate, acétate, 2, 226.
PINACOLINES de la méthyléthylacétone. 1, 265. — de la paracrésylphénylacétone, 2, 205; son oxydation, 206. — Modific. molécul. des pinacones, 214.
PIPÉRINE. Extr. et dosage, 1, 290.
PLATINE. Action dite catalytique, 1, 54; 2, 155. — Chloroplatinates, 1, 208. — Chloroplatinites, 210. — Platonitrites, 242. — Prés. dans les monnaies d'argent, 281. — Emploi dans l'analyse organ. élém., 570. — Propr. analytiques des sulfures, 2, 241. — Sulfure oxydé, 362. — Extract. des chloroplatinates, 359. — Nouv. métal de ce groupe, le davyum, 566.
PLATONITRITES et DIPLATONITRITES, 1, 242. — Constit. 247.
PLOMB. Action des sol. salines, 1, 94. — Chloroplatinite, 211. — Platonitrite, 244.
PLUMIERA ACUTIFOLIA. Principes du suc laiteux, 1, 231.
PLUMIÉRIQUE (Acide). Extract. 1, 231. Sels de K, Am, 231; — de Ca, Ag, 232. — Oxyd., 232. Action de l'amalgame. 233. — de KHO, 233. — Distill. sèche. Constit., 233.
POIVRE. Dosage de la pipérine, 1, 291.
POLYMÈRES (Comp.). Chal de form., 2, 452.
POMMES. Dosage du sucre et de l'acidité, 1, 398. — Résultats, 401.
PORCELAINE. Analyse de terres de Chine, 1, 42. — Dorure et argenture, 429.
POTASSIUM. Rech. et dosage, 1, 135. — Chloroplatinite, 210. — Platonitrite, 243. — Oxydes, 2, 162. — Triiodure, 163.
POUVOIR ROTATOIRE des alcaloïdes du quinquina, 1, 317. — Variations du pouv. rotat. du sucre et infl. de diverses subst., 328; 2, 250. — Abs. de pouv. rotat. dans l'iodure de triéthylméthylstibonium 1, 444. — Pouv. rotat. des subst. dissoutes, 2, 70, — du glucose, 472. — des éléments du styrax, 477.
PRESSION. Infl. sur les réactions, 1

346. — sur la combustion, 2, 156.
PRIMEROSE. Applic., 1, 46.
PROPIONATE D'ÉTHYLE. Action du sodium, 2, 372.
PROPIONIQUE (Acide). Chloruration complète, 1, 267. — Prépar. par propionitrile, 2, 374.
PROPIONIQUE (Aldéhyde). Prépar. Action de H^2S, 2, 560.
PROPIONITRILE. Dér. chlorés, 2, 10.
PROPIONYLE-PROPIONIQUE (Acide). Prépar. et propr. de son éther, 2, 372.
PROPYLBENZINE normale, 2, 384. — Synth. de l'isopropylbenzine, 529.
PROPYLÈNE. Prépar., 1, 22. — Action du chlore, 219. — Form. du bromure normal ou de triméthylène, 368. — Essai d'obt. du triméthylène par électrolyse de l'acide pyrotartrique normal, 2, 51.
PROPYLÉTHYLÈNE (*iso*). Prépar., 1, 455.
PROPYLEUGÉNOL. Prépar., 2, 313. — Propr. 313. — Oxydation, 314. — Isopropyleugénol, 314.
PROPYLIQUE (Alcool). Action de l'acide oxalique, 1, 511.
PSEUDOPURPURINE. Constit., 2, 407, 411.
PROPYLISOPROPYLBENZINE, 1, 40.
PROPYLMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE (Acide). Prépar. Propr., 2, 314.
PROTOCATÉCHIQUE (Acide). Form. par acide vératrique, 1,40. — Dér. méthylés, 41. — propylé, etc., 2, 314.
PURPURINE. Sépar. de l'alizarine, 2, 219. — Rech. de petites quantités d'alizarine, 407. — Purific. 408. — Propr. 409. — Dér. triacétylé, 409, — bromé, 410. Action de la chaleur; conversion en quinizarine, 410. — Infl. des bases sur son spectre, 475, 478.
PURPURINE ε. Nouv. modific. 2, 219; prépar. et réaction, 220. — Sa nature, 407, 408.
— *Voy.* PSEUDOPURPURINE.
PURPUROXANTHOCARBONIQUE. (Acide). Nouv. subst. accompagnant la purpurine, 2, 405. Extract., 405, 412. — Propr., 406. — Sa nature. 405, 407, 408.
PUTRÉFACTION des mat. animales; produc. de phénol, 2, 391.
PYROCATÉCHINE dans l'urine. 1, 323.
PYROCITRIQUES (Acides). Isomérie, 1, 368. — Action de la poudre de zinc : acide pyrotartique, 2, 471.
PYROGALLOL. Chloruration totale, 1, 120. — Action de l'anhydride phtalique, 2, 312.
PYROPHOSPHATES de LITHIUM, 1, 296. — de Li et Na; Li et K, 296.
PYROAMARIQUE (Acide), 2, 559.
PYROTARTRIQUE (Acide). Dérivés de l'acide *normal*. Sel de zinc, 1, 25;—sels de Cu, Ag, Na, 26. Éther, 26. — Chlorure, 26. — Identité de l'acide normal avec celui dér. de l'acide glutanique, 266; — sa form. par l'acide glutanique, 2, 270. — Action du brome sur l'acide normal : dér. dibromé, 1. 348. — Form. de cet acide, 367. — Electrolyse. 2, 51. — Relation de l'acide normal, 1, 511. — Acides isomères, 1, 366. — Acide α isopyrotartrique, ou éthylmalonique, 366. — Acide β ou diméthylmalonique, 367. — Prépar. de l'acide ordinaire, 1, 395. — Transfor. en bromure d'éthyle tribromé, 395. Son électrolyse, 545. — Action du brome, 2, 98. — Form. par acides pyrocitriques. 471; — réaction avec l'acétate de plomb, 471.
— (Anhydride). Form., 2, 152. — Prépar. 349. — Propr. 350.
PYRROL. Dér. éthylé, 1, 272.
PYRUVIQUE (Acide). Form., 1, 27. — Transf. en acide pyrotartrique, etc. par la chaleur, 27. — Action de H^2S : acide thiolactique, 2, 80. — du zinc : acide diméthyltartrique, 81. — Action de CyH : acide lactique, 470.

Q

QUEBRACHO. Nouv. tannin, 2, 6. — Emploi dans la teinture et le tannage, 524.
QUERCÉTAGÉTINE. Propr. Compos., 2, 146, 341. — Caract. génér., 337. — Prépar., 338.
QUERCÉTINE. Compos., 2, 146, 342.
QUERCITE. Action de l'acide oxalique, 1, 549 — de IH, 2, 23. — Combin. acétiques et butyriques, 64. — Butyrines, 65. — Acétines, 66. — Action de la chaleur, 2, 180. — Propr. phys. F. crist., 553. Pouv. rotat., 554. — Densité, 555. — Solubilité, 557.
QUINIZARINE. Product. par purpurine pure, 2, 410.
QUINONE. — Form. par quercite, 2, 23. — Form., 275. — Dér. nitré, 275.

R

RAISINS. Acide succinique avant la maturité, **2**, 78. — Mat. color. des marcs, 141.
RÉACTIONS. Infl. de la pression, **1**, 346, **2**, 156. — Vitesse des réactions, 369, 451. — Transpositions moléc., **2**, 108. — Décomp. de certains sels par CO^2, 256. — Réactions produites sous l'influence de l'électricité de faible tension, 482. — Mécanisme des réactions, 492.
RÉSINE. Rech. dans la cire, **2**, 422. — Extr. de la résine de scammonée, 522.
RÉSORCINE. Chloruration complète, **2**, 120. — Dér. triiodé, 188. — Dér. phtaliques : *Voy*. FLUORESCÉINE et PHTALÉINES.
RÉSORCINE-DISULFUREUX (Acide). Prépar. Propr. Sels, **2**, 123. — Action de $S^2O^7H^2$, 280.
RÉSORCINE-TRISULFUREUX (Acide). Prépar., **2**, 280. — Sels, 281.
RÉTÈNE-DISULFUREUX (Acide). Prépar. Propr. **1**, 361. — Sels, 362. — Chlorure, 363.
RÉTÈNE-SULFUREUX (Acide). Prépar. **1**, 363. — Sels, 364.
RHODÉINE. Réaction de l'aniline, **1**, 144.
RICINOLÉIQUE (Acide). Transf. en acide stéarique, **2**, 269.
ROSANILINE. Rech. sur sa constit., **1**, 306, 311. — Form. par aurine. Compos., **2**, 422,
ROSOLIQUE (Acide). Rech. dans le vin, **1**, 522. — Relation avec aurine et rosaniline, **2**. 422. — Prépar., 423.
RUBIDIUM. Chloroplatinite, **1**, 210. — Platonitrite, 243. — Silicotungstate, 560. — Solubilité de ses sels, 561. — Extr. de la lépidolithe, **2**, 417.
RUFIGALLIQUE (Acide). Action de l'acide azotique, de l'acide sulfurique, de l'anhydride acétique, des agents réduc., **1**, 468. — Distill. sur la chaux, 468. — Constit., 469.
RUTHÉNIUM. Propr. phys. et chim. **1**, 562. — Ru crist. 562. — Nouvel acide, 563. — Oxyde perruthénique. Acide ruthénieux, 563. — Acide heptaruthénique. 564. — Analyse, 564. — Extract., 564.

S

SALICINE. Action du ferment de la digitale, **1**, 255.
SALICYLIQUE (Acide). Form. par acide paroxybenzoïque, **1**, 65. — Action de $SbCl^5$, 116. — Form. par phénol et chloroforme, 422. — Action du chloroforme, 420. — Acides polybasiques produits par l'action de CO^2 sur le sel de sodium, **2**, 125. — Action de la chaleur sur ses sels, 126. — Action de CO^2 sur ses sels, 126; — sur le sel basique de sodium, 127. — Ethers mono- et diéthyliques, 132. — Essai commercial, 326, — Son isomère, l'acide furfuracrylique, 392.
— (Aldéhyde). Form., **1**, 121.
SANG. Rech. spectrales, **1**, 83. — Prés. de l'acide carbamique, 85; — du cuivre, 196. — Hémine et subst. phosphorée des globules, 322. — Absorption de CO^2 par les div. parties du sang, **2**, 151. — Dosage de l'albumine, 569.
SANTONATE D'ÉTHYLE, **1**, 41.
SANTONINE. Action de la lumière : acide photosantonique, **2**, 223.
SANTONIQUE (Acide). Basicité. Acide hydrosantonique, **2**, 224. — Acide métasantonique, 225.
SAVON. Savon au bois, **2**, 41. — Essai, 142.
SCAMMONÉE. Extr. de sa résine, **2**, 522.
SÉLÉNIEUX (Acide). Action des hydracides, **1**, 56. — Combin. avec HCl, 56; — avec HBr, 57; — avec IH, FlH, CyH et SH^2, 58.
SÉLÉNIUM. Poids atom. **1**, 205. — Prés. dans l'argent, 284. — Combin. éthylées, **2**. 12. — Atomicité, 13.
SÉLÉNIUM-DIÉTYLE. Prépar. Propr., **2**, 12. — Action de l'iodure d'éthyle, 12.
SÉLÉNIUM-TRIÉTYLE. Prépar, de l'iodure, **2**, 12. Ses propr., 13. — Hydrate; sels, 13.
SELS. Constit. des sels dissous, **1**, 338. — Vol. moléc. des sels isomorphes, 366 — Action des sels sur les métaux, **1**, 93. — Chal. de form. des principaux oxysels, **2**, 443, 445, 447. — Form. des sels dissous, 535.
— *Voy*. SOLUTIONS.
SILICATES ALCALINS. Fabric., **1**, 477.
— de BARYUM cristallisé, **2**, 76.

SILICOTUNGSTATES DE CÉSIUM ET DE RUBIDIUM, 1, 560. — Solubilité des silicotungstates alcalins, 262.
SOCIÉTÉ CHIMIQUE. Réglement, 1, 2.
SODIUM. Chloroplatinite, 1, 210. — Platonitrite, 243.
SOIE. Solubilité dans la liqueur alcalino-glycérique de cuivre, 1, 430.
SOLUBILITÉ RÉCIPROQUE DES LIQUIDES, 1, 370, 425; 2, 110.
SOLUTIONS SALINES. Tension de leur vapeur à l'ébullition, 2, 457.
SOUFRE. Utilis. du soufre du gypse et du sulfate de sodium employés dans la verrerie, 1, 86. — Dosage dans les mat. organ. 2, 137; — dans le gaz d'éclair., 140.
SPECTROSCOPIE. Rech. spectrales sur le sang, 1, 83. — Spectre du carmin d'indigo, 83. — Tableau de conversion de l'échelle spectr. en longueurs d'onde, 482. — Spectre des métaux à la base des flammes, 2, 352. — Réaction sensible de l'alumine, 475; — de la magnésie, 475, 478. — Rech. de la purpurine en prés. de l'alumine et de la magnésie, 475, 478; influence de la chaux, 475, 478.
STANNODIÉTHYLE. Prod. d'oxydation formés dans la transf. des combin. éthylstanniques en stannodiéthyle, 2, 14.
STÉARIQUE (Acide). Form. par acide ricinoléique, 2, 269.
STRONTIUM. Volatilité, 1, 168. Prépar. Propr. 2, 157.
STROPHANTUS HISPIDUS. Principe actif, 1, 247.
STYRAX. Pouv. rotat., 2, 477.
SUBSTITUTIONS. Nouv. méth. de subst. du chlore et du brome, 1, 113; — par $SbCl^5$, 115; — Chloruration totale de quelques corps de la série grasse, 267; — de la série aromat., 268; 2, 117. — Bromuration totale des carbures gras, 1, 268; — des composés aromatiques, 2, 121. — Bromuration en prés. de Al^2Br^6, 2, 152. — Substit. de Br et de SO^3H dans les acides bromophénylsulfureux par l'hydrogène, 396.
SUCCINATE D'ÉTHYLE. Action des métaux alcalins, 2, 271.
Isosuccinate d'éthyle, 1, 553.
SUCCINIMIDE. Dérivés éthylique, méthylique et mercurique, 1, 507.
SUCCINIQUE (Acide). Action de $SbCl^5$, 1, 116. — Prés. dans les raisins non mûrs, 2, 78. — Prépar. de l'acide isosuccinique, 116. — Action du brome, 348.
SUCCINIQUE (Anhydride). Action de la phénylène-diamine, 2, 133.
SUCCINOSUCCINATE DIÉTHYLIQUE. Form. Réactions, 2, 271. — Ether monoéthylique, 272. — Décomp. par les alcalis, 272; — au contact de l'air, 272.
SUCCINOSUCCINIQUE (Acide), 1, 272.
SUCRE (Saccharose). Remarques sur ses isomères, 1, 101. — Variations du pouv. rotat. 328; 2, 250. — Emploi de la magnésie pour la défécation, 1, 479. — Prés. de l'acide aconitique dans la canne à sucre et dans le sucre, 2, 386. — Transf. en glucose inactif dans les sucres bruts, 324.
Dosage par iodomercurate de pot. 1, 326. — Dosage volum. des sucres, 571.
SUCRES. Mélézitose, 1, 98. — Sur la constit. des isomères du sucre de canne, 101. — Dosage du sucre dans les pommes, 398. — Sucre de caragheen, 413. — Mat. sucrée des pétales des fleurs, 518. — Action de l'acide oxalique sur les sucres, 549.
SULFATES ALCALINS. Titrage en prés. des sulfates alcalino-terreux, 1, 203. — Solubilité, 561. — Action de HCl sec, 2, 74. — Combin. avec SO^4Ca, 1, 559; 2, 159, 354.
— d'AMYLE, 1, 61.
— de BARYUM. Action de HCl sec, 2, 74.
— de BUTYLE, 1, 61.
— de CALCIUM (Gypse). Absorption de AzH^3, 1, 137. — Sels doubles de Ca et K, Ca et Am, 559, 2, 159, 354; — de Ca et Rb, 160. — Sels complexes, 1, 559; 2, 159. — Action de HCl sec, 2, 74. — Solubilité dans l'eau et les sol. salines, 353.
— de CHROME; de CHROME et POTASSIUM, 1, 482.
— de CUIVRE. Electrolyse, 1, 555. — Action de HCl sec, 2, 74.
— d'ÉTHYLE. Prépar. Propr. 1, 59, 508. — Ethylméthylique, 508.
— de MAGNÉSIUM. Action de HCl sec, 2, 74.
— de MÉTHYLE, 1, 60, 508.
— de NITROSYLE. Emploi pour préparer les dér. nitrosés, 2, 391.
— de PHÉNYLE. Prépar. Propr. 1, 61.
— de PROPYLE, 1, 60.
— de STRONTIUM. Action de HCl, 2, 74.
— de TITANE (Ti^2O^3 et TiO^2), 2, 252
— VANADIQUE. Sulfates hypovanadiques, 1, 51, 293.
SULFHYDRATE DE CRÉSYLE. Prépar.

2, 198. — Action du chlorure de benzoyle, 199; — du chlorure crésylsulfureux, 200; — de SO^3, 201.
— d'ÉTHYLE. Action du chloroforme, 2, 258.
— DINITROPHÉNYLIQUE α, 1, 273.
— de PHÉNYLE. Action de l'acide sulfinique corresp., 2, 197. Prépar. 198. — Action du chlorure de benzoyle, 199; — du chlorure phénylsulfureux, 200; — de SO^3, 201; — du chloroforme sur sa combin. sodique, 258
SULFINIQUES (Acide). Form. 2, 196.— Action sur les sulfhydrates corresp. 197.
SULFOCARBANILIDE (Diphénylsulfourée). Action de la carbodiphénylimide, 1, 182. Oxydation, 2, 86; action de SO^4H^2, 86. — Form. 2, 396.
SULFOCARBONATES. Analyse, 1, 572. — Fabric. 2, 418.
SULFOCARBOXYLIDE (Xylyle-sulfurée). 1, 466.
SULFOCHLORURE DE PHOSPHÉNYLE. Prépar. Propr. 1, 277. Action de KHO, 278.
SULFOCYANATES. Action sur les chlorhydrates des amines grasses, 1, 198. — Action de PCl^5 sur la sol. alcoolique du sel de potassium, 2, 367.
— de MÉLAMINE. Form. Caract. 2, 167.
— de SILICIUM. Prépar. 2, 103.
SULFOCYANIQUE (Acide). Action sur les alcools, 2, 167.
— (Combin.) dans l'urine des carnivores, 2, 320.
SULFODIAZOBENZOÏQUE (Acide). Prépar. 2, 203. Réd. 204.
SULFODICARBONIQUES (Acides). 2, 77.
SULFOHYDRODIAZOBENZOÏQUE(Acide). 2, 204.
SULFOPARABROMOBENZOÏQUE (Acide). Ses chlorures isomér. et leurs dér. éthérés et amidés, 2, 474.
SULFOPARACHLOROBENZOÏQUE (Acide) et sels, 1, 129. — Sels de Na, Mg, Zn, Ag, 473. — Action de PCl^5, 473.
SULFO-URÉE. Dérivé obt. par fulminate de mercure et H^2S, 1, 117.
SULFO-URÉES. Action de l'iode 1, 182. — Sulfo-urées à radicaux d'acides, 2, 103.
SULFOXYBENZIDE. Dér. dibromo- et diiododinitré, 1, 32.
SULFURES ALCALINS. Emploi pour l'épilage des peaux, 1, 479. —Fabric. 2, 418,
— de CARBONE (proto). Form. Propr. 1, 166.
— — (bi). Dosage, 1. 473, 572. — Procédé de solidification, 2, 571.
— de CRÉSYLE. Form. 2, 197. Action de KHO, 200. — Disulfoxyde, 201.
— FERREUX. Oxydabilité, 2, 56.
— de MANGANÈSE. Réactions et modific. allotrop. 1, 353. — Oxydation, 2, 55.
— de MERCURE. Action de AzO^3H. Combin. avec azotate mercurique, 2, 356.
— MÉTALLIQUES. Oxydation, 2, 51.
— de NICKEL. Oxydabilité, 2, 56.
— d'OCTYLE, 1, 270.
— de PHÉNYLE. Form. 2, 197.—Action de KHO; — du chlore, 200. — Disulfodioxyde, 201.
— de PLATINE. Solubilité dans les sulfures alcalins, 2, 241. — Prépar. et réactions du sulfure oxydé, 362.
SULFUREUX (Anhydride). Emploi pour la fabric. de la glace, 2, 229. — Oxydation, 495.
SULFURIQUE (Acide). Ses éthers, 1, 59, 508. — Infl. de l'ébullition sur quelques propr., 1, 242. — Chal. dégagée par son mélange avec l'eau, 2, 359.

T

TANNAGE. Emploi du quebracho, 2. 6, 524. — Emploi de la chlorhydrine, 570.
TANNINS. T. du vin, 1, 496. — Quebracho, 2. 6, 524.—Emploi du tannin dans l'analyse des eaux, 568.
TANTALE. Rech. sur les combin. de ce groupe. Nouv. métal, le neptunium, 2, 565.
TARTRATES ALCALINS. Solubilité, 1, 501.
— d'ÉTHYLE. Pouv. rotat. 2, 72.
— SODICO-POTASSIQUE. Action de CO^2, 2, 257.
TARTRIQUE (Acide). Distill. sèche, 1, 26. — Extract. de la lie de vin, 2, 58. — Dér. diméthylé, 82.
TARTRONAMIQUE (Acide). Form. 1, 261, 506. Propr., 262, 506. Sels de Ag, Pb, Ba, K, 506. — Différ. avec l'acide amidomalonique, 506.
TARTRONIQUE (Acide). Form. 1, 433. 440.
TARTROTUNGSTATE DE SODIUM, 1. 569.
TEINTURE. Action du cyanure rouge sur les couleurs de garance, 1, 44. — Bleu indigo vapeur, 45.—Applic. de l'éosine, 45. Eosine à l'alcool ou

primerose, 46. — T. en aloès, 333. — du drap noir, 333. — Coul. vapeur par nitralizarine, 2, 91. — Jaune de chrome vap., 92. — Impression de rouge cochenille sur laine, 421. — Emploi du bois de de quebracho, 526.
— *Voy*. Colorantes (Mat). Noir, etc.
Tellureux (Acide). Combin. avec HBr, 2, 164;—avec IH et FlH, 165.
Terre arable. Absorption du chlorure de lithium, 2, 109.
Tétrabromhydrocérulignone, 1, 305.
Tétrabromofluorescéine. *Voy*. Eosine.
Tétrabromonaphtoïque (Acides α et β), 2 218.
Tétrabromophtaléine du phénol et son dédoubl., 1, 458.
Tétrabromophtalidine et phtalidéine du phénol, 1, 459, 460.
Tétrabromophtaline du phénol. Prépar. Propr. 1, 459.
Tétrachlorobenzines. Modific. non symétr. — 1, 29. — Modific. symétr. 30. Action de AzO^3H,30. — Form. et propr. des isomères (1.2.4.5), (1.3.4.5) et (1.2.3.4), 2, 393.
Tétrachloronaphtaline α, 2, 511. Modific. ε, 514.
Tétraméthyldiamidobenzophénone. Form. Propr., 2, 286. — Hydrogénation, 286.
Tétranitrofluorescéine, 1, 72.
Tétraphénylméthane. Synth. Propr., 2, 50.
Tétraphénylurée, 1, 17.
Tétréthyldiamidobenzophénone, 2, 403.
Tétrique et tétrénique (Acides), 1, 484.
Textiles (Mat.). Réactifs, 1, 427, 430.
Thallène. Carbure extrait des paraffines du pétrole, 2, 572.
Thallium. Chloroplatinite, 1, 210. — Platonitrite, 243.
Thao. Nouv. apprêt, 1. 426.
Théine. Dos. dans le thé, 1, 266.
Théobromine. Dér. éthylé, 1, 378.
Thermochimie. Rech. sur l'or, 1, 56; — sur le cobalt et le nickel, 2. 360; — sur l'étain, 361.
Détermin. thermochimiques (*Berthelot*), 2, 433. — Composés oxygénés de l'azote, 433. — Oxyammoniaque, 437. — Comp. du chlore, du brome et de l'iode, 439. — Comp. du cyanogène, 441. —Valeurs diverses, 442. — Chlorures acides, 443. — Form. des oxysels, 443.—Form. des acides et des bases anhydres, 444. Form. des sels, 445. — Chal. de combinaison rapportée à l'état solide, 447. Form. des sels solides, 448. — Form. de divers composés organ. depuis leurs éléments, 448. — Ethers composés, 449. — Form. des éthers au moyen des alcools, 449. — Form. des éthers et des alcools, 450; — des aldéhydes et des acides organ., 451; — des amides, 451; — des corps polymères, 452; — des chlorures d'acides organ. 452. — Form. des corps isomères, 530; — des corps métamères, 535; — des sels dissous, 535; — des acides éthérés, isom. 536; — des acides isomères, 537; — des aldéhydes, 538. — Chal. dégagée entre l'acide sulfurique et l'eau, 539; — entre les acides anhydres et l'eau, 544. — Chal. dégagée par le chloral et l'eau, 551.
Thiacétamide. Form. Propr. 2, 295.
Thiacétique (Aldéhyde). Prépar. Réactions. Polymérisation, 2, 268.
Thialdéhydes. Leur prépar., 2, 267. — Action du cuivre sur la thialdéhyde, 562.
Thianiline. Form. 1, 269.
Thiamides des acides monobas. Constit. 2, 289. Action de AzH^3, 293.
Thiobenzaldéhyde. Prépar. Propr., 2, 268. Polyméris. 268. — Form. 295.
Thiobenzamide. Action de H naissant, 2, 295.
Thiobenzoates de crésyle et de phényle, 2, 199.
Thiocarbamate d'ammonium. Constit. Action du bromure d'éthyle, 2, 77.
— d'éthyle. Form. 2, 77.
Thioformiate (Ortho) d'éthyle, 2, 257, 258.
— de phényle. Prépar. Propr., 2, 258.
Thiodiglycolique (Acide). Prépar., 1, 180. — Sel de Ca, 181.
Thiolactique. (Acide). Prépar. Propr., 2, 81.
Thiophénylacétamide. Prépar. Propr. 2, 290. — Dédoublem., 290. — Action de H naissant, 291; — de l'iode, 293.
Thiorésorcine. Action de CyI, 2, 281.
Thiorufique (Acide). Prépar. Sels. Constit., 2, 371.
Thymol. Action de SO^3HCl., 1, 62. Chloruration complète, 2, 120.
Thymoquinone. Form. 2, 300.
Tissus des végétaux. Analyse, 2. 174.
Titane. Prés. et rech. dans les minerais de fer, 1, 351. — Degrés d'oxyd. produits par sa dissolution dans les acides, 2, 251. — Chlorure

251. Sesquichlorure, 251. Sulfate de Ti O^2 et de Ti^2O^3, 252. Phosphate, 252. Fluorure, 252. Constit. du fer titané, 253.
TOLUÈNE. Action de AzO^2Cl^2, 1, 250. Constit. de ses dér. 2, 87.—Bromuration en présnce de Al^2 Br^6, 153. — PENTABROME, Form. 2, 346, 347.
TOLUIDINE. Action de la dinitrochlorotoluidine, 1, 273. — Rech. thermochim., 2, 154. — Basicité, 155.
TOLUIQUE (Aldéhyde ortho-). Prépar. Propr. 1, 498. — Alcool corresp. 498.
TRANSPOSITIONS MOLÉCUL. Actions de l'iode alcoolique sur l'éthylène, 1, 20. — Transf. de l'acide butyrique normal en isobutyrique, 22. — Transpos. dans les éthers isocrotyliques, 2, 108; — dans les dér. butyliques, 273.
TRAVAIL MAXIMUM (Principe du), 2, 504.
TRIACÉTONALCAMINE. Prépar. 2, 18. Propr. 19. Chlorhydrate; chloroplatinate, 19, 20.— Pseudotriacétonalcamine, 18.
TRIACÉTONAMINE. Hydrogénation, 2, 18. — Dér.nitrosé, 379.
TRIACÉTYLPURPURINE, 2, 409.
TRIBENZOYLE-DIAMIDOPHÉNOL, 2, 402.
TRIBENZOYLE-MÉLAMINE Prépar. Prop. Action de la chaleur, 2, 115.
TRIBENZYLAMINE. Chloruration complète, 2, 120.
TRIBROMACÉTAMIDE. Form. Propr. Réactions, 2, 26.
TRIBROMAMIDOPHÉNYLSULFUREUX (Acide). Action de HCl, 2, 397.
TRIBROMOBILIRUBINE, 1, 87.
TRIBROMONAPHTALINE. Form. propr., 2, 515.
TRIBROMODINITROPROPIONIQUE. (Acide). Form. 2, 296.
TRIBROMONAPHTOÏQUE (Acide). 2, 218.
TRIBROMOPHÉNYLSULFUREUX (Acide). Form. Propr. Sels, 2, 183. Chlorure et amide, 183.
TRIBROMOPHLOROGLUCINE. Action de Az O^3H, 2, 296.
TRICHLORACÉTIQUE (Acide). Chloruration complète, 1, 267. — Action du chlore et du brome sur son sel de pot., 2, 370.
— (Anhydride). Form. Propr. 2, 370
TRICHLORANILINE dér. de la métachloraniline, 1, 372. — Dér. nitré et diazoïque, 372.
TRICHLOROBENZINE. Modific. (1.3.4), 2, 392. Modific. (1.3.5) et (1.2.3), 393.
TRICHLOROBENZOL (Chlorure de benzyle bichloré). Action sur le phénol 2, 207.
TRICHLOROBUTYRIQUE (Acide). Form. par chloral dit crotonique, 1, 411. Action de KHO, 412.
TRICHLORONAPHTALINE δ. Form., 1, 406. Propr. 407. Constit. 408. — Isomères, 2, 511.
TRICHLORONITROBENZINE. Action de AzH^3 alcoolique, 1, 30.
TRICHLOROPHTALIQUE (Acide). Form. Propr., 2, 514.
TRIÉTHYLGLYCOCOLLE, 1, 376.
TRIIODORÉSORCINE. Prépar. Propr. 2, 188.
TRIMÉTHYLAMINE. Product. dans la distill. des vinasses de betteraves, 1, 150. Chlorhydrite, chloroplatinate, azotate, 151. — Réactions avec les sels métall., 152, 194. — Action de HCl au rouge, 152.
TRIMÉTHYLCARBINOL. Form. 1, 264.
TRINAPHTYLÈNE-DIAMINE, 1, 313.
TRINITROCRÉSYLOL dér. de l'ac. oxuvitique, 1, 297. Réduc. Action de l'acide azoteux, 298.
TRINITRODIMÉTHYLPYROCATÉCHINE, 1, 302.
TRIOXYANTHRAQUINONES Form. simultanée de 2 isomères de la purpurine, 2, 219.
TRIPHÉNYLAMINE. Chloruration totale, 2. 119.
TRIPHÉNYLÉTHYLURÉE, 1, 18.
TRIPHÉNYLMÉLAMINE, 2, 115.
TRIPHÉNYLURÉE. Dédoublement, 1, 19.
TROËNE. Rech. dans le vin, 1, 524.
TUNGSTATES. Action des acides organ. sur les tungstates alcalins, 1, 567. Polytungstates, 568; de Na : action de l'acide acétique, 568; tritungstate, 568.—Action des acides oxalique, tartrique et citrique, 569. — Tartrotungstate et citratungstate de sodium, 569. — Action de l'acide acétique sur le tungstate de potassium : pentatungstate, 568. Tri- et métatungstate, 569.
TUNGSTÈNE. Rech. dans les minerais de fer, 1, 351.
— *Voy.* SILICOTUNGSTATES.
TYROLEUCINE. Prépar. 2, 316. Propr. Compos. 317.
TYROSINE. Oxydation, 1, 85.

U

URANIUM. Action de H^2O^2 sur ses sels, 1, 111. Action de Mg sur ses sels, 111. — Prés. du vanadium dans son oxyde, 295.
URÉE. Dosage, 1, 261.
URÉES. Urées phényliques polysubstituées, 1, 17. — Action de AzH^3

sur les urées subst. 18. Prépar. des urées subst., 184.
Urèides maliques. Transform. en isoalloxanates, 2, 51.
Urine. Sécrétion par le rein, 1, 81. —Dosage de l'urée, 261.—Prés. de la pyrocatéchine, 323; — du phénol, 323. — Acides sulfoconjugués de l'urine, 324. Indican, 325. — Transf. de l'ess. de térébenthine, 325.—Acétone dans l'urine des diabétiques, 368. — Combin. sulfocyauiques dans l'urine des carnivores, 2, 320. — Ferment. ammoniacale, 454.
Urique (Acide). Dér. méthylique, 1, 214. — Transf. en allantoïne dans l'économie, 320.
Form. de dérivés uriques par les les uréides maliques, 2, 51.
Urobiline. Prépar. 2, 320.
Uroxanique (Acide). Dédoublement, 1, 377.
Uvitique (Acide). Dér. nitré, 1, 27; — amidé, 28.

V

Valérique (Acide). Purific. 1, 104. — (Aldéhyde). Oxyd. de son polymère $C^{10}H^{18}O$, 2, 386.
Valérylène. Form. Prop. 2, 347.
Valérylique (Acide). Prépar. et propr. de son éther, 2, 105. Constit. 106.
Vanadate d'ammonium. Applic. industr. Action sur diverses mat. tannantes, etc. 2, 41,
Vanadium. Sulfates hypovanadiques, 1, 51, 293. — Acide métavanadique, 54. — Combin. hypovanadique, 292. — Prés. et rech. dans l'oxyde d'uranium, 295; — dans les minerais de fer, 351. — Noir d'aniline au vanadium, 2, 89.
Vanille. Principes de la van. natur. Teneur en vanilline, 1, 236.
Vanillique (Acide). Dér. nitré et acétonitré, 1, 303. — Const. des combin. vanilliques, 423. — Action du chloroforme, 424. — Prépar. et propr. du vanillate d'éthyle, 2, 301. — Form. par créosol, 301.
Varechs. Traitem. pour iode et alcalis, 1, 573.
Vasculose. Sépar. de la cellulose, 2, 175.
Végétation. Form. d'ozone par l'action des plantes sur H^2O^2, 1, 517. — Action de l'acide borique, 517.— Dégagem. d'oxygène par les parties vertes des plantes sous l'eau bouillie, sous l'infl. des rayons solaires, 2, 322.
Vératrine. Compos. 1, 315. —Vératrine cristall. 316.— Chlorures doubles; chlorhydrate, sulfate, 316. — Vératrine commerciale, 317.
Vératrique (Acide). Fusion avec potasse. Constit. 1, 40.
Verre. Utilis. du soufre des sulfates employés dans la verrerie, 1, 88. — Dorure et argenture, 429. — Cristal plastique de Dinas, 475. — Irisation. 573. — Verre ancien, 1, 531, 2, 145.
— soluble. *Voy.* Silicates alcalins.
Vide. Production par absorption de gaz ou vapeurs, 1, 108.
Vin. Essai des vins fuchsinés, etc., 1, 2, 154, 327, 328, 521, 522, 523. — Du mouillage. Influence du plâtrage etc. sur le poids de l'extrait sec, 1, 7. — Tannin du vin, 496; 2, 146. — Analyse d'un vin antique contenu dans un vase de verre scellé par fusion, 1, 530. — Analyses de vins français, 551. — Détermin. de l'extrait, 551; 2, 59. — Emploi de la lie, 2, 58. — Mat. color. rouge des marcs de raisin, 141; — des vins du Roussillon, 146. — Etude optique de différ. moûts de vin. — Méth. pour reconnaître le gallisage des vins, 232. — Compos. des vins du Rhin, 234.
Vinasses. Prod. formés par la calcin. des vinasses de betteraves, 1, 148. — Calcination en fours et en vases clos, 148.
Vinyltriméthylammonium. Chlorure, 1, 224.
Volatilisation des liquides dans les gaz, 2, 351.
Volume moléculaire des sels isomorphes, 1, 366.

X

Xanthate de potassium. Son emploi pour le dosage de CS^2, du cuivre et des alcalis, 1, 473. — Action de l'éther chloroxycarbonique, 2, 77; — du bromure d'éthylène, 78.
Xanthopurpurine. Form. Propr. 1, 463. Dér. diméthylé, diéthylé, dibromé et dinitré, 463. Action de l'ac. azoteux, 464. — Propr. 2, 411.
Xéronique (Anhydride), 2, 82.
Xylène. Action de l'iodure d'éthyle sur le bromisoxylène, 1, 66.— Prés. dans l'esprit de bois brut, 2, 262.

— Phénol diatomique, 342. Action du chlore, 343.
Xylène-diamine. Prépar. Propr. 1, 467.
Xylène-dicarboxylique ou paraxylénique (Acide). Prépar. Propr. 2, 212. Sels; éthers; chlorure et amide, 213.
Xylène-sulfamide (para), 2, 213.
Xylénol (méta), 1, 311; 2, 34.
Xylidine. Extract. des queues d'aniline, 1, 465, Xylidine α, 466. Dérivés, 466, 467.

Y

Yttrium. Atomicité, 1, 206. — Chloroplatinate, 209. — Chloroplatinite, 213. — Platonitrite, 246.

Z

Zinc. Action des sol. salines, 1, 94. — Chloroplatinite, 212. Platonitrite, 245. — Action sur les composés organ., haloïdiques, 446. — Prépar. du zinc pur, 567. — Dosage volum., 2, 137.
Zinc-méthyle. Action sur le chlorure d'acétyle, 1, 263; — sur le chlorure de butyryle, 264. — sur le bromure de bromacétyle, 554.
Zirconium. Chloroplatinate, 1, 209. — Chloroplatinite, 213.

TABLE ANALYTIQUE DES BREVETS

Alcools. Boissons fermentées. — Bourdon: Alcoomètre, 1, 336. — Colas-Ouvray: Balance liquométrique, 431.— Noback: Fabric. du malt, 431. — Billet: Rectific. des alcools bruts, 526.

Bouhon : Extract. de l'alcool, 2, 47. — Schmitt : Appar. pour la recherche de l'alcool, 144. — Delaunay : Vinomètre, 424 — De Muller : Appar. à rectifier, 430. — Geistodt : Product. d'alcool simultanément avec celle de la pâte à papier, 430. — Le même: Emploi des résidus des amidonneries dans la fermentation des mélasses, etc., 431.

Alimentaires et pharmaceutiques (Mat.). — Von Sawiczewsky et Achtelstetter: Conserv. de la viande, 1, 190. — Aubert : Conserv. indéfinie, 527.

Suilliot : Conserv. par borates, 2, 46.—Rame :Conserv. des viandes, 333. — Knott : *Idem*, 427. — Barral : Extr. de la pepsine, 429.— Nobel : Conserv. des viandes, 430. — Barff. Conserv. des mat. animales et végétales, 576.

Appareils. Fours. Machines. — Gillard: Piles, 1, 95, 96. — Vioche Cornue tubulaire pour les hydrocarbures, 192. — Freydier-Dubreuil Mel. réfrigérants, 240. — Orsat Appareil portatif pour l'analyse des gaz, 525. — Barbet et Guillaume Filtre rotatif à noir fin, 527.

Taillotte: Appareil pour la fabric. continue de la glace, 2, 46 — Beckers: Appar. pour la lévigation des mat. solubles, 47. — Du Rieux: Appar. pour signaler le grisou, 238. — Joachim: Four à revivifier le noir, 240. — Stanley: Appar. frigorifiques, 427. — Marié : Appar. automatique pour la fabric. de divers produits, 431.

Bois.—Weatherby : Conservation, 1, 431.

Dierès-Monplaisir: Liquide contre les termites, 2, 93. — Blythe: Thermocarbonisation, 428. — Bresson: Carbonisation continue en vase clos, 427.

Céramique. Chaux. Plâtre. Verre, etc. — Le Bel et Morsan: Four à plâtre, 1, 191. — Meusel: Trempe du verre, 431.

Audoin : Composition réfractaire, 2, 236. — Baggeley et Leigh : Composition pour creusets, 236. — Deleune : Plâtre sélénitique, 239. — Royer de la Bastie : Trempe du verre, 425. — Royer: Four à plâtre, 427. — Vandesmet : Ciment du Nord, 429. — Thomlinson et Salfeld : Fabric. du ciment, 429.

Désinfectants. Insecticides. — Jones: Désinfectants liquides, 2, 424.— Kingzett et Zingler : Emploi de l'essence de térébenthine comme désinfectant et antiseptique, 575.

Divers. — Fournereau: Genre de bombonne, 1, 96. — Hugot et Perret: Empotage des extraits 192.

Mayoux: Extr. de la gomme-laque et des résines des déchets de feutres, 2, 47. — Trouète et Ducoux: Composition tartrifuge, 95. — Millot: Emploi de la glycérine et du tannin comme désincrustants, 336. — Bell. Cirage, 428. — Beaufils: Emploi du charbon de cornue concassé dans les piles, 528. — Bernau: Poudre désincrustante, 576. — Kingsford: Combustible artif., 576.

Eaux. — Nolden: Appar. de purific. 1, 527.

Guérey frères: Appar. pour la fabrication des eaux gazeuses, 2, 41. — Knab: Traitem. des eaux ammoniacales, 335. — Wollaston : Purific. des eaux employées au lavage des minerais, 426.

Engrais. — BARRÉ : Engrais complet 1, 240.

Galvanoplastie. Gravure. Photographie. — BUGNARD : Incrustation galvanique de l'or, du nickel dans le verre, etc. 1, 240.

PHILIPPE : Applic. des sels chromatés et des sels d'aniline à la photographie. 2, 239.

Gaz. Eclairage. Hydrocarbures. — REDWOOD : Amélioration du gaz, 1, 528.

HANNAM : Carburation du gaz ou de l'air, 2, 44.—AITKEN et YOUNG : Fabric. du gaz, 45. — Cie D'ÉCLAIRAGE et DE CHAUFFAGE : Distill. des schistes pour la fabric. des huiles minérales, 94. —PIELSTICKER : Raffinage de l'ozokérite, 237. — WANOSTROCHT : Fabric. du gaz, 354. — GUILLEMARE, LABARTHE et PALLAS : Emploi des mat. résineuses pour l'éclairage, 424. — MARRIOTT : Fabric. du gaz de la houille, 429.— BREITMAYER : *Idem*, 430. — MALLET : Epuration, 431.

Huiles. Cires. Corps gras. Savons. — VILDÉ : Fabric. du savon par l'électricité, 1, 96. — ALFROY et JACOB : Traitem. des huiles pour l'ensimage des laines, 432. — COMBRET : Raffinage et conserv. des corps gras, 527.

LALOUEL DE SOURDEVAL : Dégraissage des laines grasses, etc., 2, 236, 427. — ESQUIROS : Savon neutre et à la glycérine, 425.

Métallurgie. Métaux. Alliages.— Veuve ROY : Propr. de l'acier communiquées au fer, 1, 47. — SOC. ANONYME DU CUIVRE FRANÇAIS : Cémentation du cuivre, 190. — RUCH : Extr. des métaux précieux contenus dans les cendres d'orfèvres, etc, 238. — CHARRIÈRE ET Cie : Prépar. des minerais de fer sphatique, 240. — DE DOUHET : Aciération du fer, 335. — COMPAGNIE DES FORGES DE CHATILLON, etc. — Acier et fer fondu, 336. — GRÉGOIRE : Ammonior, 432. — PONSARD : Acier et métaux fondus, 432. — LAROCQUE Métal nouveau produit avec les déchets de fer blanc, 526. — REIN : Dorure et argenture, 527. — SAVAGE : Fourneaux métallurgiques, 528.

RIVIÈRE DE LA SOUCHÈRE : Traitement des substances contenant le zinc combiné à l'oxygène, 2, 42. — THOMAS : Traitem. des minerais de zinc et des mat. zincifères par voie humide, 43. — BERTI : Argo-métal ou métal blanc inoxydable, 44. — STELLA : Extr. et affinage du cuivre. 46. — GARNIER : Fabric. du nickel et de ses alliages, 94. — PIOLLAT : Soudage autogène des métaux, 94. — CHRISTOFLE et BOUILHET : Traitement des minerais de nickel, 95, 239, 334. — HAYTHORNE : Puddlage, 143. — PARSONS : Alliages avec ferromanganèse, 143. — SCHMITTE : Alliage quaternaire, dit *aphtite*, 144. — COMP. GÉNÉR. DES MINES DE GÈNES : Extr. de l'argent et de l'or des plombs argentifères, 236. — MANHÉS : Bronze et laiton manganésifères, 239. — BAUR : Fabric. de l'acier, 240, 333. — VAN DER HEYM : Fer doux, 333. — DAELENS : Four à puddler, 335. — DE LANGLADE : Puddlage à la houille, 336.—FRYER : Pulvérisation et amalgamation des minerais, 423. — MASON et PARKES : Traitem. des minerais de nickel, 425. — ROUSSEAU : *Idem*, 425. — COMP. DES FORGES DE TERRENOIRE : Acier coulé sans soufflures, 426. — BOURDIN et PONSARD : Bronze d'acier, 428. — CLÉMANDOT : Applic. du nickel pour préserver les outils employés dans la céramique, etc., 429. — RUCH : Traitem. des minerais, 430. — SERVAIS : Epuration des fontes par la vapeur d'eau, 430. —SCHMITTE : Nouvel alliage dit *sidéraphtite*, 432. — HÉRAL : Fourneau de minéralurgie, 432. — DODÉ : Platinage, 527. — CLERC : Extr. du zinc, 528. — STEIN : Fabric. du fer et de l'acier, 528, — KAMIENSKI : Traitement des matières aurifères et argentifères, 576. — CHAMPION : Purific. de la fonte par l'électricité, 576. — GERSPACHER : Affinage de la fonte, 576.

Papier. — FYFE : Recupération de l'alcali provenant du traitement du sparte, etc., 1, 238.

JURON : Blanchiment des pâtes, 2, 332. — ABADIE : Introd. du sulfate de magnésie dans les pâtes, 428. — GEISTODT : Pâte à papier par tiges de maïs, sorgho, etc., 430. — DUDRUMEL et KIEFER : Pâte à papier par l'écorce d'osier, 575.

Peinture. Essences. Vernis. Masties. — BRUNO ET MAGNIER : Mastic hydrofuge franco-universel, 1, 526.

DUROUX : Purific. de l'essence de térébenthine, 2, 425. — LEPERCQ D'HALLUIN : Vernis à l'huile de vin pesante, 427. — BONNEVILLE ET Cie : Mastic au minium, 429. — DUBOIS : Applic. dans la peinture d'essences de houille chlorées, 432.

Poudres. Mat. explosibles. — DIECKERHOFF : Héracline, 1, 191.

Produits chimiques. — BRUMLEU; Blanc de plomb. 1, 95.—TOWNSEND: Extract. du phosphore et des phosphates, 96 — GILLARD : Fabric. de la soude et du chlorure de chaux avec intervention de l'électricité. — GILLARD : Fabric. de l'ammoniaque par l'azote de l'air, 96. — Ch. GIRARD : Prépar. des acides sulfoconjugués, 189. — GUTTON : Raffinage du sel, 190. — ARMENGAUD : Appar. pour la fabric. du chlore, 190. — BLIECK : Fabric. de la gélatine, 190, — HARGREAVES et ROBINSON : Fabric. des sulfates alcalins, 190. — VERMESCH : Appar. pour la fabric. de divers produits, 191. — VERZYL : Soude à l'ammoniaque, 191. — ETARD : Fabric. des chlorates, 192. — PATERSON et BROTHERS : Sels amoniacaux, 238. — ROSS : Extr. du soufre des minerais, 238. — JONES ET WALSH Sulfates alcalins, 240. — HEINZERLING : Bichromate, brome et iode, 335. — MERLE : Purif. des lessives de soude, 336. — BÉROUJON : Appar. pour la fabric. de l'ammoniaque, 431. — MARTIN : Traitem. des roches feldspathiques, 432. — ROMEIN : Evaporation des liquides salins, 480. — DENNIS : Fabric. du sulfate de cuivre, 526. — LESAGE ET Cie : Fabric. simultanée du nitrate d'ammoniaque et des bicarbonates alcalins, 526. — JULIEN : Acide nitrique par azote et oxygène, 527.— RÉMOND : Régénér. du chlore par l'acide azotique, 528. — THOMAS : Désulfur. des lessives de soude, 528.

VOGT : Fabric. de l'acide sulfurique, 2, 43. — COIGNET : Procédé d'extr. de la colle des os, applicable à d'autres produits, 47. — MILLOT : Eau de javelle concentrée, 94. — SOC. GÉNÉRAL D'ASSAINISSEMENT : Fabric. du phosphate précipité, 144.— FAURE ET KESSLER : Concentration de l'acide sulfurique, 144.— SOLVAY : Fabric. des bicarbonates alcalins, 237. — DE LAIRE : Prépar. de la vanilline, 238. — SQUIRE : Acide sulfurique fumant, 238. — CARRON : Fabric. mécanique du chlore et de la soude, 238. — KRIEGER : Sépar. de la chaux du noir animal, 238. — SOC. DES PRODUITS CHIM. AGRICOLES : Concentration de l'acide sulfurique, 239. — BAZIN et VILDEN : Soude caustique, 240. — REIMER : Produc. d'aldéhydes aromatiques, 333. — MILNER, Blanc de céruse, 336. — MARTIN : Fabric. de la céruse, 575.

Sucres. — WEINRICH : Purific. des mat. saccharines, 1, 192.

BARDY : Saccharification de la fécule, 2, 45. — DURIN : Transform. du sucre en cellulose, etc, 45.

CHAMPION : Revivification du noir, 46. — WEINRICH : Purific. du sucre, 237. — CASALONGA : *Idem*, 237. — LAMBOI et VANDESMET : Revivific. du noir. 240. — PIERON : Epur. des jus, 426. — WOLLASTON : Raffinage 427. — CAIL et Cie : Extract. du vesou, 428. — MARTIN : Clairçage. Extract. du jus par le vide. Epuration et filtration dans le vide, 428. — BROADWELL et Cie : Epuration par résidus du prussiate jaune, 432.

Tannerie. — DELHORT : Tannage expéditif, 1, 47. — MAZURIER : Nouv. mat. tannantes, 96.

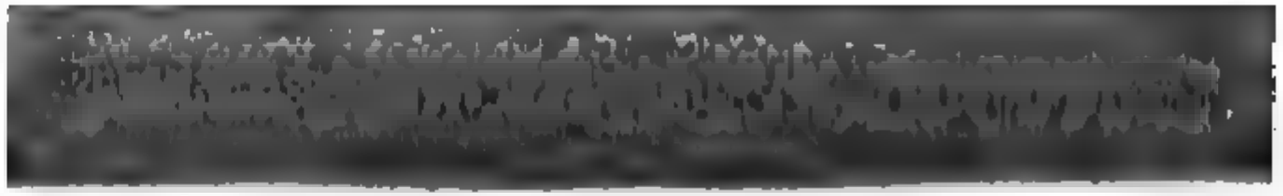
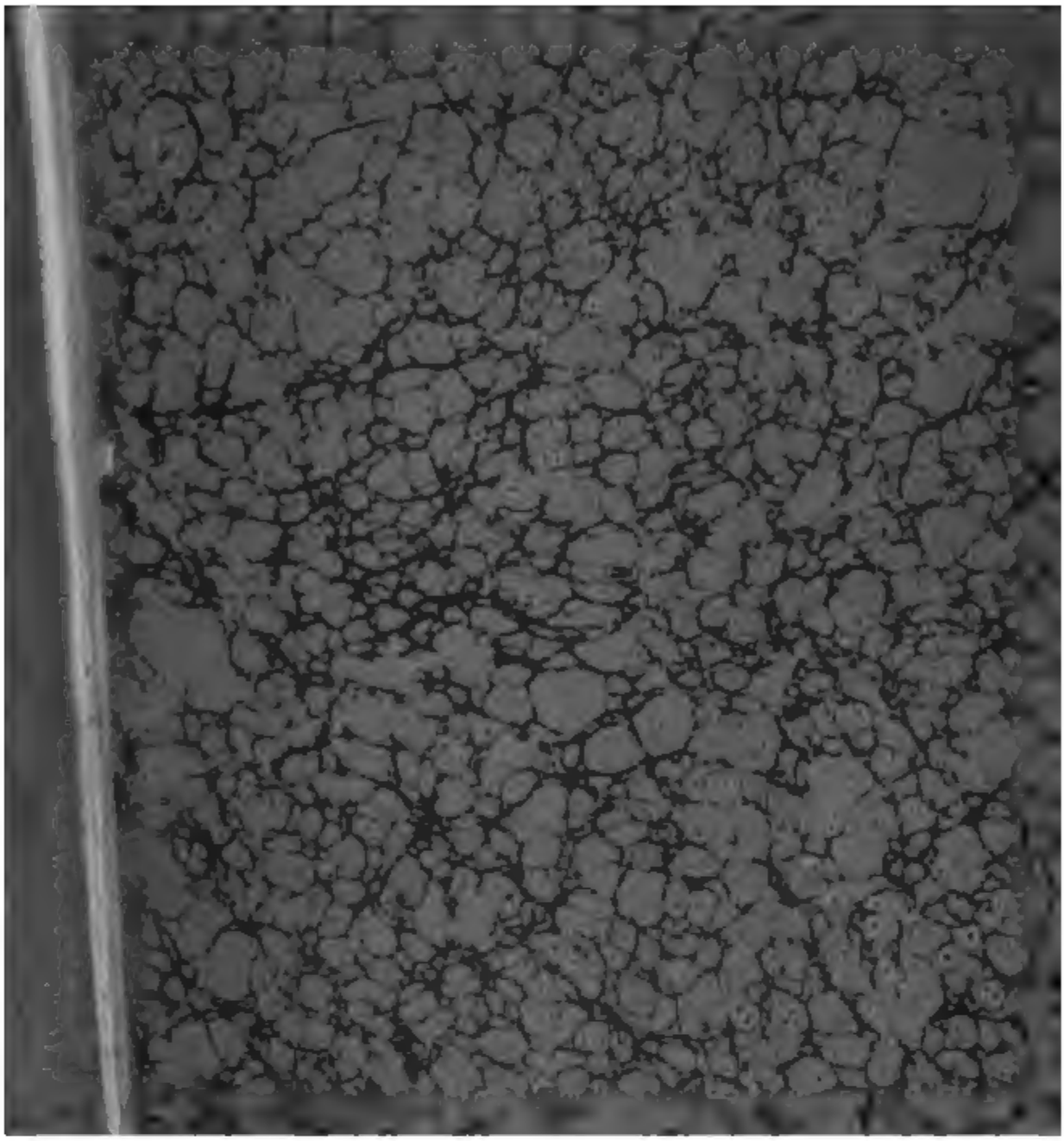
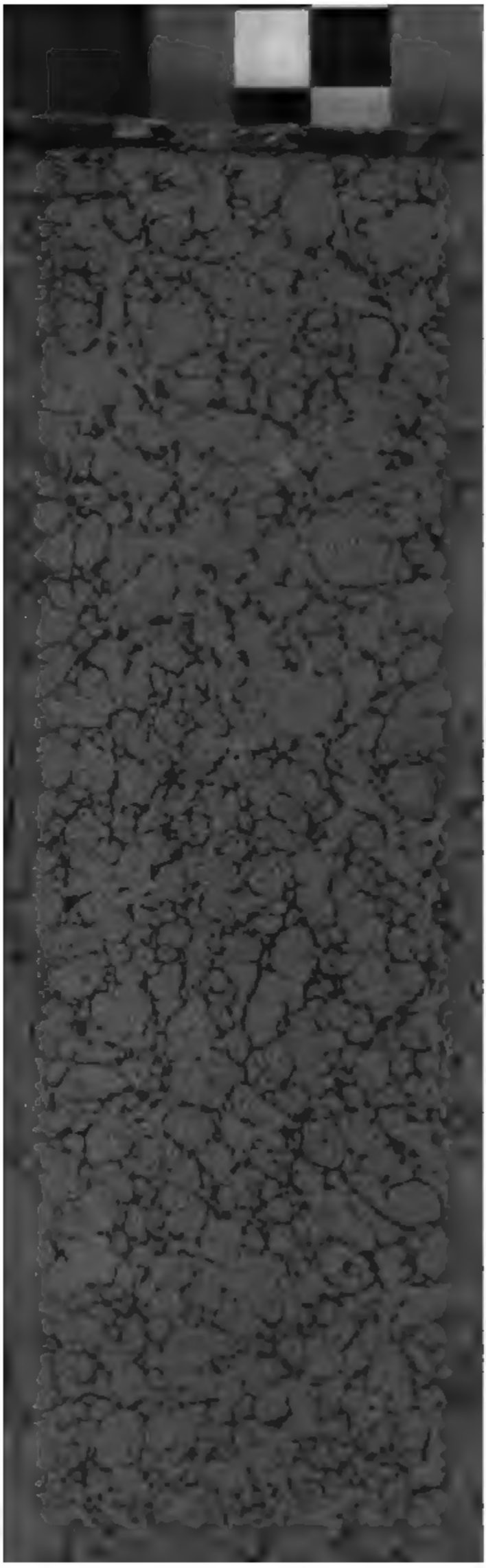
FRAMIER : Tannage rapide, 2, 43. — GOUDCHAUX : Perfect. dans le tannage, 46. — BOUIS ET JOGAND : Tannage rapide, 93.—HARDY-VITAL : Tannage à chaud, etc., 238. — JUS : Emploi de l'écorce du pin d'Alep, 336. — DUSSAUD : Tannage par pression, 423. — LENOIR : Applic. de l'ozone au tannage, 575.

Teinture. Mat. colorantes. Encres. — HEINZERLING et MACGOVAN : Mat. color. de l'arthracène, 1, 191. — MESSENER : Encres concentrées, 479. — GUIMET : Outremers de diverses couleurs, 480. — WOLFF et BETLEY : Teintures d'aniline, 480 ; 2, 45, 93.

GRAWITZ : Applic. des couleurs d'anthracène, 2, 94. — ANDERSON et ROTHERAM : Teinture et apprêt des tissus de soie, etc. 235. — FARBEN ACTIEN-GESELLSCHAFT : Mat. color. extraite du goudron végétal, 236, — LALOUEL DE SOURDEVAL : Récupération de l'indigo des eaux de lavages des draps, 237. — KNIGHT, DUTEMPLE et FARINAUX : Procédé de teinture avec réserve, 238. — JEANNOLLE : Procédé pour remplacer l'indigo par l'aniline. 333. — JOLY : Liqueur

aniloïde tinctoriale, 334. — RAVE : **Noir direct**, 336. — MAZET : Couleur noire, 423. — WILLM, BOUCHARDAT et GIRARD : Mat. color. nouvelles, 431. — LAMBOTTE : Procédé de teinture propre au traitem. de cert. mat. textiles, 527. — ROBERT père : Procédé de teinture, 528.

Textiles (Matières). Apprêts. Blanchiment, etc. — MICHEL : Epaillage, 1, 46. — VAN BAERLE : Lavage des étoffes, 47. — TESSIÉ DU MOTAY : Blanchiment des laines et des soies, 48, 95. — BLIECK : Apprêt, 48, 190.

WAY et JONES : Lavage des soies laines, etc. 2, 45. — RAULIN : Purific. de la laine, 143. — JURON : Blanchiment, 332. — DELAMARE : Epaillage chimique, 335. — POTEL : Emploi des silicates sur fils de jute, 424. — HERLAND et GUÉZENEC : Epaillage chimique, 428.

Clichy. — Imprimerie PAUL DUPONT, rue du Bac-d'Asnières 12. (1572, 1-8.)